

ROCZNIKI CHEMJI

ORGAN

POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

P. 162/31

ZAŁOŻONY PRZEZ
JANA ZAWIDZKIEGO

REDAKTOR:
W. ŚWIĘTOSŁAWSKI

SEKRETARZ REDAKCJI:
A. DORABIALSKA

ROCZNIK 1931
TOM XI ZESZYT 3

WARSZAWA 1931

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

T R E Ś Ć :

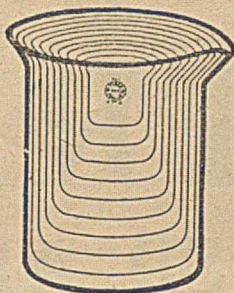
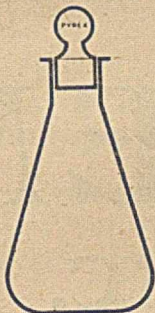
	Str.
A. SPRAWOZDANIA:	
1. Sprawozdania z posiedzeń Zarządu Głównego Tow.	XIII
2. Sprawozdanie z Walnych Zgromadzeń Tow.	XVII
3. Sprawozdanie Kasowe.	XXI
4. Sprawozdanie z posiedzeń Naukowych Tow.	XXIII
5. Sprawozdanie z działalności Oddziału Krakowsko-Śląskiego	XXIII
6. Sprawozdanie z działalności Oddziału Lwowskiego	XXIV
7. Sprawozdanie z działalności Oddziału Łódzkiego	XXIV
8. Sprawozdanie z działalności Oddziału Poznańskiego	XXV
9. Sprawozdanie z działalności Oddziału Wileńskiego	XXVI
B. PRACE:	
14. <i>L. Szperl</i> : Początki i rozwój analizy elementarnej	125
15. <i>K. Jabczyński i J. Maczkowska</i> : Wpływ trucizn na reakcje w układach niejednorodnych	139
16. <i>J. Zawadzki i W. Łukaszewicz</i> : Nowa metoda oznaczania wolnego wapna (tlenku wapniowego)	154
17. <i>J. Zawadzki i T. Bądryński</i> : Kinetyka rozkładu tlenku azotu wobec platyny	158
18. <i>K. Dziewoński i J. Moszew</i> : Studja syntetyczno-konstytucyjne w grupie naftalenu I. Nowe węglowodory i ketony, pochodne 1-fenylo-naftyloketonu (1-benzylonaftalenu) i 1-fenylo-naftyloketonu (1-benzylonaftalenu).	169
19. <i>E. Gryszkiewicz Trochimowski</i> : O pewnych amidach kwasów karbo- nowych szeregu heterocyklowego	193
20. <i>Z. Ledóchowski</i> : Studja w dziedzinie organicznych związków złota.	203
21. <i>W. Świętosławski</i> : O rozbieżności zaobserwowanych zjawisk w chemii związków dwuazowych	221
C. KSIĄŻKI NADESLANE DO REDAKCJI	226

DO DNIA 15.III.31 NADESLANO DO REDAKCJI PRACE NASTĘPUJĄCE:

- 21.II.31. *W. Jakób i B. Jeżowska*: O związkach sześciowartościowego molibdenu z hydroksylaminą.
 26.II.31. *K. Jabczyński i S. Zalc*: Starzenie się roztworów koloidalnych.
 26.II.31. *K. Jabczyński, S. Zalc i I. Ejszyc*: O stabilizatorach koloidalnego wodoru żelazowego.
 27.II.31. *E. Bobrański*: Centigramowe oznaczanie chlorowców w substancjach organicznych.
 10.III.31. *S. Bąrowski*: Zastosowanie acetonu w ebulioskopowej metodzie oznaczania zawartości wody.

POLECAMY ZE SKŁADU

CHEMIKALJA DO ANALIZ CZYSTE
I APARATY f. RHONE-POULENC



PRZYRZĄDY I SZKŁO

„PYREX”

DLA LABO-
RATORJÓW
CHEMICZ-
NYCH I BA-
KTERJOLO-
GICZNYCH
PO CENACH

ZNACZNIE ZNIŻONYCH

NOWY CENNIK WYSYŁAMY NA ŻĄDANIE
PRZYRZĄDY I CHEMIKALJA
DO KONTROLI TECHNICZNEJ

WYŁĄCZNA SPRZEDAŻ NA POLSKĘ

SZKŁA „PYREX”

PLYNY MIANOWANE

ŚRODKI LECZNICZE I OPATRUNKOWE
DLA AMBULATORJÓW FABRYCZNYCH

ŚRODKI DEZYNFEKCYJNE DLA PRZEMYSŁU

WSZELKIE PRODUKTY CHEMICZNE
DO CELÓW PRZEMYSŁOWYCH

KWAS SIARKOWY, NAWOZY SZTUCZNE
ORAZ

ZAPRAWA PYŁOCHŁONNA POWSTRZYMUJĄ-
CA PODNOSZENIE SIĘ KURZU
W SALACH FABRYCZNYCH

PRZEMYSŁOWO-HANDLOWE
ZAKŁADY CHEMICZNE

LUDWIK SPIESS i SYN

SPÓŁKA AKCYJNA
WARSZAWA
DANIŁOWICZOWSKA 16:

TOWARZYSTWO
ZAKŁADÓW CHEMICZNYCH

„STREM“
SP. AKC.

ODZNACZENIA:

DYPLOM HONOROWY MINISTERSTWA PRZE-
MYSŁU i HANDLU NA WYSTAWIE SAN.-HYG.
w WARSZAWIE 1927.

WIELKI MEDAL ZŁOTY NA P.W.K. (Poznań 1929).
DYPLOM HONOROWY MIN. P. i H. 1929
(Odznaczenie Państwowe).

Zarząd: Warszawa, Mazowiecka 7
Telef.: 56-65, 314-30, 273-17 i 120-00.



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

BERENT i PLEWIŃSKI

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

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

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

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

WSZECHŚWIAT

FISMO POPULARNO—PRZYRODNICZE

ORGAN POLSKIEGO TOWARZYSTWA PRZY-
RODNIKÓW IMIENIA KOPERNIKA.

Wychodzi w 11 zeszytach rocznie

pod redakcją

przy udziale

Jana Dembowskiego

Ludwika Wertensteina

Redakcja i Administracja: Warszawa, Polna 40 m. 10.

Prenumerata rocz. zł. 15, półroczn. zł. 8.

Zeszyt pojedynczy 1,50 gr.

Wyciąg z katalogu wydawnictw KASY im. MIANOWSKIEGO

w Warszawie, Pałac Staszica.

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

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

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

Sprawozdania z posiedzeń Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

I.

Sprawozdania z posiedzeń Zarządu Głównego Towarzystwa.

Posiedzenie CLX z dn. 4 grudnia 1930 r. Obecni: przewodniczący p. Szperl oraz członkowie pp. Dorabialska, Jezierski, Kling, Lampe, Miłobędzki, Sommer, Świętosławski, Zawadzki. Sprawozdanie kasowe za listopad oraz Informację o otrzymaniu 4500 zł. subdyjumu z Ministerstwa W. R. i O. P. na „Roczniki Chemji” — przyjęto do wiadomości. Przedyskutowano i przyjęto porządek obrad Walnego Zgromadzenia w styczniu 1931 r. Przyjęto uchwałę, że wszyscy członkowie Kół Chemików Stud. (które zapiszą się na członków wspierających) będą mogły korzystać z praw członków nadzw. Tow., nie otrzymując indywidualnie czasopism. P. prof. K. Kling został wybrany na delegata Tow. na IV Zjazd Naftowy we Lwowie, p. prof. W. Lampe — na delegata na posiedzenie Tow. Nauk. Warsz., w sprawie porozumienia się co do korzystania z lokalu w pałacu Staszica. Pp. M. Centnerszwer i W. Świętosławski zostali wybrani na delegatów Tow. do Komitetu Obchodu Uroczystości ku czci M. Faradaya. Uchwalono wysłać depezę do p. prof. Pilata z racji 25-lecia jego pracy naukowej.

Na członków nadzwyczajnych zostali przyjęci pp.:

- 1190. Barzykowski Tadeusz, inż., kierown. oddz. P. F. Z. A., Mościce.
- 1191. Bąkowski Stanisław, dr. inż., asyst. Chem. Inst. Bad., Warszawa, Al. Jerozolimskie 71 m. 5.
- 1192. Borucki Tadeusz, inż. chem., Roździeń, G. Śląsk, ul. Hutnicza 28.
- 1193. Filipczyk Leon, asyst. Uniw. Stef. Bat., Wilno, Nowogródzka 22.
- 1194. Podwysocka Lidja, inż. chem., Szczuczyn Białost., mleczarnia spółdzielcza, oraz Kuszpecińska Jadwiga — ponownie.

Posiedzenie CLXI z dn. 18 grudnia 1930 r. Obecni: przewodniczący p. Szperl, członkowie pp. Centnerszwer, Dorabialska, Hirszowski, Jezierski, Lampe, Szeller, Świętosławski, Zawadzki. Uchwalono wypłacić w grudniu kierownicze biura Tow. 1-miesięczną pensję dodatkową. Zdecydowano przejąć, w razie potrzeby, na konto Tow. sprawy rachunkowe związane z wydawnictwem „Kinetyki Chemicznej” prof. Zawidzkiego, po zlikwidowaniu Komitetu uczczenia prof. Zawidzkiego i przekazaniu spraw, dotyczących się „Kinetyki”, Polsklemu Tow. Chem. Na delegatów Tow. do Sekcji Chemicznej Naukowej Organizacji Pracy zostali wybrani

pp. Hirszowski i Holtorf. Na wniosek Komitetu Wykonawczego Komljsji Zjazdów Chem. Zarząd uchwalił saldo sum, pozostających obecnie w rozporządzeniu Pozn. Komitetu Wykonawczego II Zjazdu Chemików po opłaceniu wszelkich rachunków, przekazać na potrzeby Oddziału Poznańskiego. Wysłuchano i przyjęto do wiadomości informację o przewidzianych odczytach popularnych z dziedziny chemii w okresie przedwielkanocnym. Upoważniono Sekcję Dydaktyczną do pobierania pewnych opłat od uczestników zebrań Sekcji na wysyłkę zaproszeń.

Na członków nadzwyczajnych zostali przyjęci pp.:

1195. Baraniecki Czesław, stud. Uniwers. Jagiel., Wieliczka.
1196. Brand Michał, stud. Uniwers. Jagiel., Kraków, Długa 50, parter.
1197. Dortheimerówna Gizela, abs. chemji Uniwers. Jagiel., Kraków, Potockiego 8.
1198. Goślawski Włodzimierz, mag. fil., asyst. Uniwers. Jag., Kraków, Wybickiego 9 III p.
1199. Kochański Roman, mag. farm., stud. Uniwers. Jag., Tarnów, Krasieńskiego 12.
1200. Koenigsberg Aleksander, abs. chemji Uniwers. Jag., Kraków, Celna 12.
1201. Korytkowski Jan Edmund, inż. chem. refer. Państw. Mon. Spir., Brwinów, Wilsona 15.
1202. Kunitzerówna Marta, absolw. filoz. Uniwer. Jag., Łódź, Juljusza 22.
1203. Lityński Tadeusz, dr. fil., adjunkt Zakł. Ch. Roln. Uniwer. Jagiel. Kraków, Al. Mickiew. 21.
1204. Pizoń Stanisław, Kraków, Al. 3-go Maja 5.
1205. Schnajder Jerzy, Kraków, ul. Szlak 23 II p.
1206. Świdzka Marja, mag. fil., nauczyc. ch. i fiz., Warszawa, Królewska 29 m. 25.
1207. Wodelski Stefan, Kraków, Lwowska 58.
1208. Wyżnikiewicz Jan, inż. chem., Bydgoszcz, gazownia miejska.

Posiedzenie CLXII z dn. 15 stycznia 1931 r. Obecni: przewodniczący p. Szperl, członkowie pp.: Centnerszwer, Dorabalska, Jezierski, Kling, Lampe, Martynowicz, Miłobędzki, Sommer, Szeller, Świętosławski, Zawadzki. Przyjęto do wiadomości sprawozdanie rachunkowe za 1930 r. Wybrano p. Dorabalską na 3-go delegata Tow. do Komitetu Obchodu uroczystości ku czci M. Faradaya. Postanowiono zaprosić, oprócz Prezesa Tow., pp. prof. Dziewońskiego i prof. Marchlewskiego do reprezentowania Tow. na uroczystej Akademji ku czci ś. p. prof. Emila Godlewskiego w Uniwersytecie Jagiellońskim. Przyjęto do wiadomości treść odezwy Komisji Odczytowej w sprawie pozyskania referentów do krótkich kronik, które mają być wygłaszane na posiedzeniach naukowych.

Na członków nadzwyczajnych zostali przyjęci pp.:

1209. Bronsztejn S., inż.-chem., Łódź, Piotrkowska 49.
1210. Chazanowicz Łazarz, dr. fil., dyr. fabr. „Strem”, Strzemieszyce.
1211. Iwanik Hipolit, inż. ch., st. asyst. Z. T. O. O. i T. W. Polit., Warszawa, Ogrodowa 46 m. 69.
1212. Korngold Stefan, inż.-techn., dyr. fabr. chem., Częstochowa, Kościuszki 13.
1213. Krzyżański Seweryn, mag. fil., st. asyst. Z. Ch. N., Poznań, Mickiewicza 7 III p.
1214. Majorowicz Antoni, mag. farm., Poznań, Mickiewicza 22.
1215. Modrzejewski Feliks, mag. fil., st. asyst. Zakł. Ch. N., Poznań, Polna 17.
1216. Neterowicz Józef, mag., st. asyst. Zakł. Ch. Fiz. Un. Pozn. Poznań, Sołacz, Śląska 4.
1217. Neuding Jerzy, inż.-chem., Warszawa, Złota 37 m. 17.
1218. Opolski Władysław, mag. farm. kier. ćw. Oddz. farm. U. P. Poznań, Grunwaldzka 14, m. 94 a.

1219. Piekarski Marek, inż.-chem., kierown. labor. fabr. „Strem”, Strzemieszyce.
 1220. Piskorski Jerzy, nauczyciel, Bydgoszcz, Kozietulskiego 5.
 1221. Toepflitz Jan, inż.-techn., dyr. Zakł. Solway, Borek Fałęcki pod Krakowem.
 1222. Totoś Ludwik, dr., st. asyst. Ak. Gór., Kraków, Wielopole 6.
 1223. Wuttke Irena, inż.-chem. nauczycielka, Warszawa, Zakł. Ch. Fiz.
 1224. Wojciechowski Władysław, inż.-chem. ref. wydz. Ch. D. Uzbr. M. S. W. Warszawa, Nowowiejska 32, m. 15.
 1225. Łakinówna Berta, mag. fil., kier. działu chem. miejsk. prac. ch. bakt., Białystok Mickiewicza 25.
 oraz p. Fiszler Jakób — ponownie.

Posiedzenie CLXIII z dn. 25 stycznia 1931 r., łącznie z delegatami Oddziałów Lokalnych. Obecni: przewodniczący p. Świętosławski, członkowie pp.: Centnerszwer, Dorabialska, Jezierski, Kling, Lampe, Martynowicz, Miłobędzki, Płużański, Sommer, Szeller, Zawadzki; delegaci Oddziałów: Krakowsko-Śląskiego p. Gatty-Kostyal, Lwowskiego p. Tołłoczko, Łódzkiego p. Broniatowski. Wysłuchano i przyjęto do wiadomości sprawozdanie finansowe Tow. za 1930 r. oraz preliminarz budżetu na r. 1931. Uzgodniono listę kandydatur do nowego Zarządu oraz Komisji Kontrolującej. Wobec nieprzybycia delegata Oddziału Poznańskiego, wnioski uchwalono odczytać na Walnem Zgromadzeniu, dyskusji zaś nad nimi nie przeprowadzono. Powiększono skład Komitetu redakcyjnego „Roczników Chemii” o osobę skarbnika, który będzie miał prawo głosu w sprawach finansowych, dotyczących się wydawnictwa. Przekazano Prezydium sprawę agitacji w kierunku zachęcenia osób prywatnych i zakładów przemysłowych do nabywania kompletów „Roczników Chemii”.

Na listę członków zwyczajnych w myśl § 10 statutu zostali wpisani następujący członkowie nadzwyczajni:

Abłamowicz Adam, Adamanis Franciszek, Auerbach Julian, Bartkiewiczówna Julia, Bartniczek Rudolf, Bincerówna Karolina, Bodalski Aleksander, Boratyński Kazimierz, Boryniec Atanazy, Brzozowski Tadeusz, Bylewski Tadeusz, Cesul Jan, Charżampowiczówna Barbara, Chobot Ludwik, Chorzelska Matylda, Chyliński Wojciech, Cybulski Kazimierz, Czarnecki Stefan, Czochrański Jan, Czarniański Julian, Dawidson Emanuel, Dowgielewicz Kazimierz, Dworzak Egon, Eljasz Stefan, Englert Wacław, Fenlgerówna Mirjam, Ferchmin Witold, Fleszarowa Romana, Goldstein Izrael, Goworecka Jadwiga, Heller Witall, Januszkiewiczowa z Sokołowskich Marja, Josse Zofja, Juer Juljus, Jurewicz Wincenty, Kaliński Tadeusz, Kamleński Leon, Kapuściński Zbigniew, Kleinberger Szymon, Kleindienst Jan, Klipper Józef, Kluz Józef, Koryciński Franciszek, Krasowska Jadwiga, Krejwisówna Marja, Kroenitz Witold, Król Natan, Kryńska Hanna, Kwiatkowski Zygmunt, Kułakowski Henryk, Łabinówna Klara, Leeg Waldemar, Lepiankiewicz Stanisław, Limbachowa Jadwiga, Lityński Jan, Liwacz Stanisław, Miglelski Tadeusz, Miosga Maks, Moliński Stanisław, Mrazek Stanisław, Musiał Leopold, Nartowski Bronisław, Nazarewicz Wiktor, Nelken Ryta, Nowakowski Ignacy, Nowosielski Tadeusz, Olakowski Adam, Olpiński Wojciech, Ożarówkier Aron, Palacz Stefan, Pawlikowski Stefan, Pfützner Bolesław, Piasecki Szymon, Podwysocki Konstanty, Potocka Wincentyna, Przyborowski Stefan, Raciński Bogumił, Richter Adam, Ritt Eugenjusz, Rubeš Tomas, Rygielski Julian,

Rynarzewski Józef, Salcewicz Józef, Setkowicz Karol, Steliwanow Eugenjusz, Skąpski Adam, Sleszyński Mieczysław, Smoleński Dionizy, Spirer Józef, Staniszewski Juljusz, Stolzman Zdzisław, Sucheni Leszek, Szmytówna Marja, Szniolis Michał, Szukiewicz Waclaw, Szymański Waclaw, Tempelhof Emanuel, Teodorczyk Waclaw Edmund, Tucholski Tadeusz, Wajntraub Jakób, Wajsówna Irena, Weinbaum Anna, Wejcenblitówna Laura, Wilkońska Zofja, Włodyga Jerzy, Wojcieszak Paweł, Woronicz Ludwik, Wróbel Kazimierz, Zacharewicz Witold Stanisław, Zagrodzki Stanisław, Zajączkowski Adolf, Zaleski Jakób Zdzisław, Zambrzycki Stanisław, Zawadzki Jan, Żelechowski Andrzej, Żuliński Roman.

Na członków nadzwyczajnych zostali przyjęci pp.:

1226. Bauer Karol, inż. v-dyr. raf. „Galicja”, Drohobycz.
1227. Biluchowski Zygmunt, abs. Polit. Lw., dyr. Polminu, Drohobycz.
1228. Gradowska Teresa, asyst. ch. org. Un. J. K., Lwów, Plac Jura 1.
1229. Kandjak Jan, inż.-chem., kier. szkoły zawod. Lwów, Czarnieckiego 24.
1230. Pogorzelski Feliks, inż. chem. cukr., Gniezno.
1231. Ruszkiewicz Włodzimierz, dr. fil. rolnik, Włodzimierz na Wołyniu.
1232. Urban Artur, inż.-chem., kier. ruchu raf. „Galicja”, Drohobycz.
1233. Wieczorowski Maksymilian, abs. ch. Uniw. w Liège, b. prof. Szk. Roln., Puławy, ul. Czartoryskich 18.
1234. Wołoszynowski Stanisław, asyst. Uniw. J. K., Lwów, Długosza 6.

Na członków wspierających zostały przyjęte Zakłady:

„Barwanil”, dom agentur. Stan. Messing i S-ka, Łódź, Sienkiewicza 55.
Jakób Petters i S-ka, Łódź, Ewangelicka 1.

Posiedzenie CLXIV z dn. 5 lutego 1931 r. Obecni: przewodniczący p. Kling oraz członkowie pp. Centnerszwer, Dorabialska, Jezierski, Lampe, Przyłęcki, Sommer, Świętosławski. Ukonstytułowano Zarząd, wybierając na sekretarzy pp. Dorabialską i Jezierskiego, na skarbnika p. Zawadzkiego, na opiekuna biblioteki p. Szperla, na przewodniczącego Komisji Odczytowej p. Lampęgo. Przyjęto do wiadomości treść listu od El Consejo Nacional de la Federacion Espanola de Sociedades Quimicas w sprawie Międzynarodowego Kongresu Chemicznego w Madrycie w r. 1932. Przekazano Prezydjum sprawę umieszczenia w jednym z czasopism Tow. krótkich streszczeń z posiedzeń naukowych.

Na członków nadzwyczajnych zostali przyjęci pp.:

1235. Francki Ryszard, inż.-chem., st. asyst. Z. T. N. Polit., Warszawa, Mokotowska 17—6.
1236. Hercman Juljan, kand. n. przyr. oddz. f. ch. „Radocha”, Sosnowiec.
1237. Weismann Leon, dr. inż., kier. oddz. bad., Katowice, Zompy 9.
1238. Zabłocki Szymon, inż.-chem. kier. fabr. wiskozy, Tomaszów Mazow. F.Szt. J. pp. Liwowski Jan i Wydrzycki Stanisław — ponownie.

Na członków wspierających przyjęto:

Państw. Szkołę Chem.-Przemysł. w Warszawie, Hoża 88.
„R. Biedermann”, Zakł. Przem., Łódź, Kilińskiego 2.

„Ludwik Geyer” i S-ka Akc. Zakł. Przem. Bawełn., Łódź, Piotrkowska 282.

Posiedzenie CLXV z dn. 19 lutego 1931 r. Obecni przewodniczący p. Kling, członkowie pp.: Dorabialska, Jezierski, Lampe, Przyłęcki, Sommer, Szperl, Świętosławski, Trepka, Zawadzki. Przyjęto regulamin wyborów Redakcji i Komitetu Redakcyjnego „Roczników Chemji”. Na redaktora powołano p. prof. Świętosławskiego, na sekretarza redakcji — p. dr. Dorabialską, do

Komitetu Redakcyjnego wybrano pp. prof. Centnerszvera, Lampego i Zaleskiego. Uchwalono przeznaczyć w r. b. sumę 400 — 500 zł. na oprawę ksiązek i czasopism Tow. Powierzono prezydium wyjaśnienie sprawy 2 biuletynu Zjazdu Chemików w Poznaniu.

Na członków nadzwyczajnych zostali przyjęci pp.:

1239. Adamus Franciszek, mag. fil., nauczyciel, Rawicz, Korpus Kadet. Nr. 3.
 1240. Borowski Wacław, inż.-techn., rzeczozn. mat. bud., Gdynia, Port D. 1 m. 4.
 1241. Marcinków Adam, asyst. Polit., Lwów, Nowej Rzeźni 24.
 1242. Olszewski Henryk, inż.-chem., kier. gosp. gaz., Krosno, Zręcińska. Skrz. p. 56.
 1243. Osipiak Józef, mag. fil., Zakł. Bad. Żywn., Poznań, Czartorja 9, III p.
 1244. Pająk Jan, inż.-chem., asystent Polit., Lwów, Politechnika.
 1245. Rosner Tadeusz, inż.-chem., Tomaszów Mazow., Fabr. Szt. Jedw.
 1246. Rylski Jan, dr., instr. Stacji Ceram. P. Zw., Lwów, Jakóba Strzemię 11 A.
 1247. Szenhak Józef, kier. oddz. fabr. „Radocha“, Sosnowiec, fabr. ch. „Radocha“.
 1247. de Tyssan Józef, chemik Urzędu Probierz., Lwów, Nabelaka 29.

II.

Sprawozdania z Walnych Zgromadzeń Towarzystwa.

XII Zwyczajne Walne Zgromadzenie Polskiego Towarzystwa Chemicznego z dnia 25 stycznia r. 1931.

1. Zgromadzenie zagałł b. Prezes P. T. Ch. prof. W. Świętosławski, stwierdzając prawomocność Walnego Zgromadzenia i prosząc na przewodniczącego p. dyr. Cz. Świerczewskiego, na sekretarza p. inż. W. Karczewskiego.

2. Referat Prezesa prof. L. Szperla p. t. „Początki i rozwój analizy elementarnej“ w zastępstwie chorego prelegenta odczytał inż. T. Jezierski.

3. P. inż. T. Jezierski odczytał listę członków uwieczajnijonych oraz protokół poprzedniego Walnego Zgromadzenia z dnia 16.I.1930. Protokół przyjęto.

4. P. dr. A. Dorabialska złożyła sprawozdanie ogólne z działalności P. T. Ch. w r. 1930.

Na początku r. 1930 Towarzystwo liczyło 941 członków, a mianowicie 669 zwyczajnych, 229 nadzwyczajnych, 24 honorowych i 19 wspierających. Śmierć zabrała 3 członków pp.: Stanisława Borzuchowskiego, Zbigniewa Olszewskiego oraz członką honorowego Tow. prof. Emila Godlewskiego. Pamięć ich Zgromadzenie uczciło przez powstanie. W okresie sprawozdawczym przyjęto 92 członków nadzwyczajnych, w myśl § 10 Statutu na listę członków zwyczajnych wpisano 117 członków nadzwyczajnych, ubyło 12 członków, z czego 3 czł. zgłosiło swe wystąpienie, a 9 ciu wykreślono z powodu nieopłacania składek, na zasadzie § 17 Statutu i w myśl uchwały ostatniego Walnego Zgromadzenia. W roku sprawozdawczym, zgodnie z życzeniem Walnego Zgr., Zarząd podjął akcję, mającą na celu zwiększenia dochodów Towarzystwa drogą przyjmowania członków wspierających oraz dobrowolnego przepisywania się członków zwyczajnych na listę wspierających. W wyniku tej akcji uzyskano 14 firm w charakterze nowych członków wspierających oraz 26 członków. Towarzystwo liczy obecnie ogółem: 1032 członków, z tego 750 zwyczajnych, 200 nadzwyczajnych, 23 honorowych i 59 wspierających.

Wybrany przez Walne Zgromadzenie w dn. 16.1.1930 Zarząd ukonstytuował się jak następuje: prof. L. Szperl — prezes, prof. K. Hrynakowski i prof. K. Sławiński — vice-prezesi, prof. J. Zawadzki — skarbnik, dr. A. Dorabalska i inż. T. Jezierski — sekretarze, prof. M. Centnerszwer, prof. T. Estreicher, dyr. A. Hirszowski, prof. W. Lampe, dyr. Z. Martynowicz, Inż. W. Sommer, prof. E. Sucharda, dyr. A. Szeunert, dyr. E. Trepka — jako członkowie z wyboru; prof. K. Dziewoński, prof. L. Marchlewski, prof. T. Miłobędzki, prof. W. Świętosławski i prof. B. Szyszkowski — jako byli prezesi Tow.; prof. K. Dziewoński, dyr. H. Broniatowski, prof. M. Hlasko, prof. K. Hrynakowski, prof. W. Leśniński — jako przewodniczący Oddziałów lokalnych; prof. K. Kling i prof. W. Świętosławski — jako redaktorzy czasopism Tow., oraz dyr. W. Płużański i P. S. Pleśniewicz — jako przewodniczący Sekcji Przemysłowej i Dydaktycznej. Od października r. 1930 jako przewodniczący Sekcji Dydaktycznej na miejsce p. Pleśniewicza wszedł p. Z. Szeller. Opiekunem biblioteki P. T. Ch. był prof. L. Szperl, przewodniczącym Komisji Odczytowej — prof. W. Lampe. Komisję Kontrolującą stanowili pp.: dyr. A. Tupalski, dyr. F. Wiślicki i prof. T. Wojno. W okresie sprawozdawczym Zarząd odbył 15 posiedzeń, zopatem odbywały się stale posiedzenia prezydium.

Komisja Odczytowa Zarządu Głównego, sekretarzem której była p. dr. Z. Błaska, zorganizowała 10 posiedzeń odczytowych, na których wygłoszono 16 referatów z prac badawczych prelegentów. Ponadto z myślą ożywienia działalności odczytowej Tow. zorganizowano 5 posiedzeń, na których było wygłoszone 6 referatów o charakterze ogólnym: 2 z zakresu polskiego przemysłu chemicznego, 1 z chemii biologicznej, 1 z produkcji naturalnej kauczuku oraz 2 sprawozdawcze. Z myślą ustalenia takiej organizacji odczytów, która najlepiej odpowiadałaby życzeniom członków, Zarząd podjął energiczną akcję w tym kierunku, powołując do życia specjalną Komisję Odczytową. Komisja ta opracowała projekt krótkich, kilkuminutowych komunikatów, które mają być wygłaszane przed posiedzeniami ogólnymi Tow. w celu informowania członków o bieżących zagadnieniach życia chemicznego. Projekt Komisji, zatwierdzony przez Zarząd, został już od stycznia r. b. wprowadzony w życie. Niezależnie od sprawy posiedzeń dla członków Tow. Komisja Odczytowa podjęła organizację odczytów publicznych, przeznaczonych dla najszerszych sfer słuchaczy. Odczyty te odbędą się w lutym i marcu, a Zarząd sądzi, że przyczynią się one z jednej strony do popularyzacji wiedzy chemicznej, z drugiej zaś do zwiększenia dochodów Towarzystwa.

Sekcja Dydaktyczna odbyła 2 posiedzenia, na których wygłoszono 3 referaty. Zarząd Sekcji stanowili pp.: S. Pleśniewicz — przewodniczący, W. Linda — sekretarz oraz J. Harabaszewski i T. Jezierski — członkowie. W październiku r. 1930 skład Zarządu uległ zmianie, przewodniczącym został p. Z. Szeller, sekretarzem p. W. Linda oraz pp.: W. Szwer i K. Drewski — członkami Zarządu.

Sekcja Przemysłowa prowadziła w dalszym ciągu prace normalizacyjne.

W roku sprawozdawczym prace Zarządu Gł. skupiały się w dużym stopniu dokoła sprawy wzmocnienia dochodów Tow. i stworzenia takich warunków, które choć w pewnej mierze zapewniłyby Tow. samowystarczalność. W związku z tem rozpoczęto akcję zjednywania członków wspierających i zwracano się w czasopismach z wezwaniem do ogółu chemików polskich. Powołana przez Walne Zgromadzenie specjalna Komisja wzmocnienia dochodów, złożona z przewodniczących Oddziałów lokalnych oraz Prezydium Zarządu Głównego, stwierdziła, że w dzisiejszych warunkach gospodarczych trudno się zwracać do członków z wnioskiem podniesienia składki, dlatego należy się uciec do innych środków. Komisja opracowała wnioski, wskazujące drogi do ewentualnego wzmocnienia dochodów Towarzystwa.

W ciągu całego roku sprawozdawczego utrzymywał ciągłość swych prac Komitet

Wykonawczy Zjazdów Chemicznych w osobach pp. prof. W. Lampego, prof. J. Zawadzkiego i inż. T. Jezierskiego. Zadaniem Komitetu było zakończenie wszelkich spraw, związanych z Poznańskim Zjazdem i przygotowanie III-ego Zjazdu Chemików Polskich. Na odbytem w listopadzie r. ub. posiedzeniu ogólnem Komisji Zjazdów Chemicznych, złożonej z delegatów Oddziałów oraz Komitetu Wykonawczego, postanowiono, że III-ci Zjazd Ch. P. odbędzie się we Lwowie w r. 1932 na jesieni. Komisja podjęła już pracę nad ustaleniem charakteru Zjazdu i szczegółów, dotyczących jego organizacji.

W zakresie stosunków z pokrewnymi organizacjami zagranicznymi i współpracy na terenie międzynarodowym P. T. Ch. utrzymywało nadal i pogłębiało dotychczas nawiązane stosunki, rozszerzając sferę swoich wpływów i znaczenia. Towarzystwo brało udział w pracach Prezydium Unji Międzynarodowej za pośrednictwem prof. W. Świętosławskiego — viceprezesa Unji. Na X-iej Konferencji Międzynarodowej Unji Chemicznej we wrześniu r. 1930 w Liège reprezentowali Polskę p. p.: dyr. H. Broniatowski, prof. M. Centnerszwer, prof. K. Hrynakowski, prof. W. Świętosławski, i prof. S. Tołłoczko. Komisja Danych Termochemicznych powołała prof. W. Świętosławskiego na przewodniczącego na okres 2 lat. W kwietniu r. 1932 odbędzie się w Madrycie ogólny Międzynarodowy Kongres Chemiczny; sprawy z nim związane były przedmiotem obrad Zarządu Gł. Poza udziałem w pracach Unji P. T. Ch. za pośrednictwem swych delegatów p. p.: dr. S. Wella i inż. T. Zamoyskiego było reprezentowane na Kongresie Chemii Przemysłowej w Liège. Nadto p. inż. A. Teichfeld uczestniczył w Zjeździe Ceramików w Londynie, organizowanym z racji 200-lecia Wedgwooda. W dziedzinie stosunków osobistych z uczonymi zagranicznymi zaznaczyć należy, że P. T. Ch. gościło w czerwcu r. ub. profesora Akademii Górniczej w St. Etienne — P. Pierre Chevenarda, który na posiedzeniu Tow. wygłosił odczyt. Wspólnie z Polskiem Towarzystwem Fizycznym P. T. Ch. brało nadal udział w wydawnictwie Tables Annuelles des Constantes. Towarzystwo uczestniczyło nadal w pracach Chemicznego Komitetu Narodowego, do którego z ramienia Polskiego Związku Narodowego Towarzystw Chemicznych wchodził: p. prezes P. T. Ch. prof. L. Szperl, jako viceprezes Komitetu oraz p. p. dyr. E. Trepka i prof. J. Zawadzki z wyboru.

Przedstawiciele Zarządu Gł. brali nadal czynny udział w Komitecie Uczczenia Pamięci prof. J. Zawadzkiego. Pod redakcją prof. W. Świętosławskiego Komitet wydał drukiem „Kinetykę Chemiczną“, która już w najbliższych tygodniach ukaże się na półkach księgarskich.

W roku sprawozdawczym biblioteka Tow. powiększyła się o rocznik 1930 40-u czasopism (w tem 26 zagranicznych) nadsyłanych na wymianę za Roczniki Chemji i 3 czasopism prenumerowanych.

Jak w latach ubiegłych Towarzystwo korzystało z wydatnej pomocy Min. W. R. i O. P., które udzieliło subsydjum w sumie 13.500 zł. na wydawnictwo Roczników Chemji. Poza tem Fundusz Kultury Narodowej udzielił P. T. Ch. subsydjum w sumie 5.000 zł. na jego prace. Wreszcie p. gen. Grotowski złożył ofiarę 50 zł.

Równolegle do prac Zarządu Głównego i Sekcyj szły prace Oddziałów lokalnych Tow. Sprawozdanie z ich działalności podane jest oddzielnie.

5. P. prof. W. Świętosławski złożył sprawozdanie z wydawnictwa „Roczniki Chemji“. Wydano 9 zeszytów, t. j. normalną już liczbę, ogólnej objętości 49 arkuszy, zawierających 52 prace. Z okazji dziesięciolecia wydawnictwa referent skreślił pokrótce dzieje rozwoju czasopisma i podał statystykę ogłoszonych prac zależnie od specjalności i miejsca pracy autorów.

P. prof. K. Kling złożył sprawozdanie z wydawnictwa „Przemysł Chemiczny“,

W roku sprawozdawczym, jak i ubiegłym, opłaty za prenumeratę nie pokryły kosztów wydawnictwa i niedobór został pokryty przez Chemiczny Instytut Badawczy.

6. P. prof. J. Zawadzki złożył sprawozdanie kasowe za r. 1930 oraz preliminarz wpływów i wydatków na r. 1931, podkreślając trudności finansowe, jakie Towarzystwo będzie musiało przewyciężyć w nadchodzącym okresie.

Wszystkie sprawozdania zostały przyjęte bez dyskusji.

7. P. dyr. F. Wiślicki odczytał protokół Komisji Kontrolującej. Protokół przyjęto do wiadomości. Walne Zgromadzenie jednomyślnie uchwaliło udzielić absolutorjum ustępującemu Zarządowi.

8. W sprawie wysokości składek członkowskich po dyskusji postanowiono składek nie podnosić, natomiast wezwać ogół członków do jaknajliczniejszego zapisywania się na członków wspierających.

Zgłoszone przez Oddział Poznański wnioski przekazano nowemu Zarządowi do rozpatrzenia.

9. Następnie przystąpiono do wyboru prezesa, wiceprezesa i 6-iu członków Zarządu. Zapomocą tajnego głosowania wybrano: na prezesa prof. S. Tolłoczke, na wiceprezesa prof. K. Klinga, na członków Zarządu—dr. A. Dorabialską, prof. S. Glixellego, dr. E. Lotha, prof. S. Przyłęckiego, dyr. E. Trepkę i dyr. F. Wiślickiego.

Z powodu wyboru do Zarządu dyr. Wiślickiego, będącego członkiem Komisji Kontrolującej, powołano do Komisji na 1 rok p. dyr. Cz. Świerczewskiego.

Rachunek

DOCHODÓW

ROZCHODÓW

Roczniki Chemji	15280	55
Składki członkowskie	24461	14
Wpisowe	45	00
Procent	75	39
Zasilek Funduszu Kultury	5000	00
Zasilek Funduszu Specjalnego	5000	00
Niedobór	877	38
<hr/>		
	<u>50739</u>	<u>46</u>

Roczniki Chemji	29714	07
Składki zestawione Oddziałom	1941	06
„Przemysłowi” wypłacono	10000	00
Koszta Ogólne	5474	92
Administracja	3110	00
Prenumerata	499	41
<hr/>		
	<u>50739</u>	<u>46</u>

Bilans

STAN CZYNNY

Kasa	700	54
P. K. O.	5559	52
Niedobór 1929 r.	1262	73
Niedobór 1930 r.	877	38
<hr/>		
	<u>8400</u>	<u>17</u>

STAN BIERNY

Kapitał Zapasowy	258	78
Dług do Komitetu Uczczenia prof. Zawidzkiego	3250	00
Dług do Funduszu Specjalnego	4891	39
<hr/>		
	<u>8400</u>	<u>17</u>

Rachunek Funduszu Specjalnego na cele zjazdowe, wydawnicze i reprezentacyjne.

Fundusz specjalny z r. 1929	60996	29		
W r. 1930 % książeczki złotowej	1435	78		
W r. 1930 kupony akcji B. P.	4776		67108	07
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>Wydatkowano w r. 1930</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Udział w Akademii Żalobnej ś. p. prof. Bądryńskiego 2. Opłata za przechowanie depozytu w P. K. O. 3. Koszt delegata na Zjazd Ceramików w Londynie 4. Koszta delegatów na Konf. Młędz. Chem. w Liège. 5. Wyplacono na cele wydawnicze Pol. Tow. Chem. </div> <div style="width: 45%; text-align: right;"> <p>105</p> <p>48 22</p> <p>300</p> <p>1200</p> <p>5000</p> <p>6653 22</p> </div> </div>				
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>Pozostałość na r. 1931</p> <p>W książeczce złotowej P. K. O.</p> <p>Akcje B. P.</p> <p>Dług Polskiego Tow. Chem.</p> </div> <div style="width: 45%; text-align: right;"> <p>18869 38</p> <p>36694 08</p> <p>4891 39</p> <p>60454 85</p> <p>67108 07</p> </div> </div>				

III.

Sprawozdania

z posiedzeń naukowych Towarzystwa.

Posiedzenie CLXXVI z dn. 4 grudnia 1930 r.

297. Dyr. inż. R. Wowkonowicz: „Problemy techniczne Państwowej Fabryki Związków Azotowych w Mościcach“.

Posiedzenie CLXXVII z dn. 18 grudnia 1930 r.

298. Prof. W. Iwanowski: „Przyczynki do poznania budowy skrobi“.
299. Prof. M. Centnerszwer i inż. J. Szper: „O elektrolizie niektórych soli sodowych w stanie ciekłym“ (z doświadczeniami).

Posiedzenie CLXXVIII z dn. 15 stycznia 1931 r.

300. Prof. L. Szperl: „Wspomnienie o ś. p. R. Wawnikiewiczu“.
Otwierając posiedzenie prezes dzieli się z zebranymi żalobną wieścią o śmierci prof. D-ra Romana Wawnikiewicza, byłego wykładającego chemję nieorganiczną i analityczną w niezapomnianej Szkole Głównej Warszawskiej.

Ze zgonem ś. p. Wawnikiewicza odszedł od nas ostatni profesor Szkoły Głównej, ostatni towarzysz pracy Jakóba Natansona, Władysława Dudrewicza, Erazma Langnera, Juljana Łubieńskiego i ostatni nauczyciel wielu z tych, którzy z niemalym trudem, w niezmiernie ciężkich warunkach niewoli, pielęgnowali skromne podówczas ognisko chemji polskiej i przekazali go w nasze ręce.

Następnie został podany życiorys oraz spis prac naukowych ś. p. prof. Wawnikiewicza*).

301. Dr. St. Kiełbaśński: „Jak wytwarza kauczuk Hevea brasiliensis“.

Posiedzenie CLXXIX z dn. 5 lutego 1931 r.

302. Mag. B. Olszewski: „Badania nad rozróżnianiem olejów roślinnych“.

303. Dr. O. Achmatowicz: „O neostrychninie i neobrucynie“.

Posiedzenie CLXXX z dn. 19 lutego 1931 r.

304. Inż. B. Przedpełski: „Zastosowanie spirytusu bezwodnego w Polsce“.

IV.

Sprawozdanie

z działalności Oddziału Krakowsko-Śląskiego za rok 1930.

W skład Zarządu Oddziału w r. 1930 wchodzili pp.: K. Dzięwoński — przewodniczący, J. Doliński — v-przewodniczący, J. Szmid — sekretarz, L. Bier (zastępca M. Rychlik), M. Gatty-Kostyal, E. Mianowski (zastępca J. Czaplicka), F. Rogoziński, W. Staronka (zast. A. Skąpski), J. Robel członkowie oraz delegaci Górnego Śląska pp.: W. Bobrownicki i J. Hawliczek. W skład Komisji Rewizyjnej wchodzili pp.: J. Kozaki i E. Mianowski.

Oddział liczy 127 członków, posiada własną bibliotekę i czytelnię. W maju 1930 r. zorganizowano wycieczkę naukową do Mościc, w której wzięło udział 30 czł.

Odbyło się 3 posiedzenia naukowe, na których wygłoszono następujące referaty:

Posiedzenie LVIII z dn. 10 stycznia 1930 r.

63. Dyr. E. Treпка: „Niewyzyskane możliwości polskiego przemysłu chemicznego“.

*) L. Szperl: Materiały do historii Szkoły Głównej Warszawskiej (Warszawa, 1913 r.).

- Posiedzenie** LIX z dn. 22 marca 1930 r.
 64. Prof. W. Świętosławski: „Mikrokalorymetr adiabatyczny i jego zastosowanie”.
Posiedzenie LX z dn. 25 marca 1930 r.
 65. Dr. B. Skarżyński: „Chemja witaminów”.

Sprawozdanie

z działalności Oddziału Lwowskiego za rok 1930.

W skład Zarządu Oddziału w r. 1930 wchodził pp.: W. Leśniański — przewodniczący, S. Tołłoczko — zastępca przewodniczącego, R. Joszt — sekretarz, B. Bobrański — skarbnik, St. Niemczycki, St. Pilat, i E. Sucharda — członkowie Zarządu. Komisję Rewizyjną stanowili pp.: L. Czaporowski, T. Kuczyński i J. Poratyński.

Oddział liczy 103 członków. Odbyto 8 posiedzeń naukowych, na których wygłoszono następujące referaty:

- Posiedzenie** XLV z dn. 20 stycznia 1930 r.
 76. Inż. S. Moliński: „Naukowa organizacja pracy w cukrowniach”.
Posiedzenie XLVI z dn. 10 lutego 1930 r.
 77. Prof. St. Pilat: „Kongres energetyczny w Tokio” (Wrażenia z podróży do Japonii)”.
Posiedzenie XLVII z dn. 24 lutego 1930 r.
 78. Inż. W. Trzebiatowski: „Polarograf systemu Heyrovsky — Shikata”.
Posiedzenie XLVIII z dn. 31 marca 1930 r.
 79. Inż. D. Langauer: „Rozwój graficznych metod przedstawiania stanów równowag i zastosowanie ich w przemyśle”.
Posiedzenie XLIX z dn. 26 maja 1930 r.
 80. Prof. A. Joszt: „Sprawozdanie z podróży naukowej do Czechosłowacji i Niemiec”.
Posiedzenie L z dn. 27 października 1930 r.
 81. Prof. St. Tołłoczko: „Sprawozdanie z międzynarodowej Konferencji w Liège (wrzesień 1930)”.
 82. Inż. E. Płazek: „Doświadczenia z chlorowaniem i nitrowaniem w ośrodku alkoholu metylowego”.
Posiedzenie LI z dn. 17 listopada 1930 r.
 83. Inż. J. Sereda: „Destylacja rurowa syst. Mc. Kee w praktyce. (Rafinerja „Orion” w Ploesti w Rumunji)”.
Posiedzenie LII z dn. 15 grudnia 1930 r.
 84. Dr. Z. Przyrembel: „O polskich fabrykach ceramiki szlachetnej (szkic historyczny)”.

Sprawozdanie

z działalności Oddziału Łódzkiego za rok 1930.

W skład Zarządu Oddziału w r. 1930 wchodził pp.: H. Broniatowski — przewodniczący, H. Flejszer i K. Popielawski — v. przewodniczący, L. Manitius — sekretarz, I. Kiełbasińska — skarbnik. W skład Komisji Rewizyjnej wchodził pp.: H. Bursze, R. Gabler i St. Messing.

Oddział liczy 78 członków. Odbyto 9 posiedzeń naukowych, na których wygłoszono następujące referaty:

- Posiedzenie** CLXVII z dn. 20 stycznia 1930 r.
 178. Inż. W. Kączkowski: „Rozwój przemysłu chemicznego”.

- Posiedzenie** CLXVIII z dn. 17 lutego 1930 r.
179. Inż. M. Klozenberg: „Hydrosulfity i sulfoksylaty“.
Posiedzenie CLXIX z dn. 17 marca 1930 r.
180. Prof. W. Iwanowski: „Fabrykacja win owocowych“.
Posiedzenie CLXX z dn. 31 marca 1930 r.
181. Inż. I. Goldstein: „Wpływ zasad, soli i środków utleniających przy gotowaniu tkanin bawełnianych“.
Posiedzenie CLXXI z dn. 12 maja 1930 r.
182. Dr. H. Broniatowski: „Rozwój barwników antrachinowych od czasów najdawniejszych do dnia dzisiejszego“.
Posiedzenie CLXXII z dn. 27 października 1930 r.
183. Inż. St. Grosberg: „Fabrykacja oleju rycynowego nowoczesną metodą ekstrakcyjną“
Posiedzenie CLXXIII z dn. 17 listopada 1930 r.
184. Dr. E. Sieliwanow: „Nowoczesne metody zmiękczenia wody“.
Posiedzenie CLXXIV z dn. 1 grudnia 1930 r.
185. Dr. H. Broniatowski: „Sprawozdanie z X Konferencji Unji Międzynarodowej Chemii Czystej i Stosowanej w Liège (wrzesień 1930 r.)“.
Posiedzenie CLXXV z dn. 15 grudnia 1930 r.
186. Prof. K. Hrynakowski: „Zagadnienie krystalizacji w świetle nowoczesnych badań“.

Sprawozdanie

z działalności Oddziału Poznańskiego za rok 1930.

W skład Zarządu Oddziału w r. 1930 wchodził pp.: K. Hrynakowski — przewodniczący, J. Flatau — v-przewodniczący, I. Krukówna — sekretarz, A. Reinholz — skarbnik, T. Ślebodziński — bibliotekarz. Komisję Rewizyjną stanowili pp.: K. Cellchowski i W. Łuszczewski.

Oddział liczy 95 członków. Pod redakcją Prof. Hrynakowskiego z funduszów pozostałych z II Zjazdu oraz przyznanych Oddziałowi z Zarządu Głównego wydano monografię ś. p. prof. A. Korczyńskiego p. t. „Metody utleniania i dehydrogenacji w chemii organicznej“ objętości ok. 12 ark. druku. Odbyło 7 posiedzeń naukowych, na których wygłoszono następujące referaty:

Posiedzenie LXIX z dn. 10 stycznia 1930 r.

99. Prof. A. Krause: „O peptyzacji wyżarzonych tlenków żelazowych i tworzeniu się lusterka tlenku żelazowego“.
Posiedzenie LXX z dn. 7 marca 1930 r.
100. Mg. K. Boratyński: „O postępach w oznaczaniu stężenia jonów wodorowych“.
Posiedzenie LXXI z dn. 9 maja 1930 r.
101. Dr. T. Tucholski: „Widma metali otrzymywane w reakcjach chemicznych wybuchowych“.
Posiedzenie LXXII z dn. 15 czerwca 1930 r.
102. Prof. J. Suszko: „O izopochodnych alkaloidów grupy chininy“.
Posiedzenie LXXIII z dn. 10 października 1930 r.
103. Prof. K. Hrynakowski: „Sprawozdanie z X Konferencji Unji Międzynarodowej Chemii Czystej i Stosowanej w Liège“.
104. Prof. K. Hrynakowski w imieniu p. S. Chwojko i p. A. Żochowskiego: „Badanie rozpuszczalności i goryczy chininy, cynchoniny i ich soli“.

Posiedzenie LXXIV z dn. 7 listopada 1930 r.

105. Prof. K. Hrynakowski: „Kilka słów o produkcji i zastosowaniu berylu”.
106. Dr. J. Wiertelak: „Wpływ łagodnego ogrzewania na skład chemiczny drewna”.
Posiedzenie LXXV z dn. 5 grudnia 1930 r.
107. Dr. A. Nowakowski: „O badaniach roentgenograficznych związków wysokomolekularnych”.
108. Dr. J. Wiertelak: „Próby zękrzania drewna”.

Sprawozdanie

z działalności Oddziału Wileńskiego za rok 1930.

W skład Zarządu Oddziału w r. 1930 wchodziłi pp.: M. Hłasko — przewodniczący, W. Zacharewicz — sekretarz i skarbnik. Komisję Rewizyjną stanowili pp.: E. Bekier i J. Piliczewski.

Oddział liczy 38 członków. Odkonano 3 posiedzenia naukowe, na których wygłoszono następujące referaty:

Posiedzenie XVIII z dn. 6 czerwca 1930 r.

18. Dyr. E. Trepka: „Niewyzyskane możliwości przemysłu chemicznego”.
- Posiedzenie XIX** z dn. 16 października 1930 r.
19. Prof. M. Hłasko: „Elektrochemia roztworów niewodnych w świetle najnowszych badań Zakładu Chemii Nieorganicznej U. S. B.”.
- Posiedzenie XX** z dn. 30 października 1930 r.
20. Mg. W. Hermanowicz: „O zawartości helu w stasfurckich i katuskich solach potasowych”.

LUDWIK SZPERL.

Początki i rozwój analizy elementarnej*).

L'origine et le developpement de l'analyse élémentaire.

(W setną rocznicę analizy Liebiga).

Rok 1931 jest rokiem jubileuszowym analizy elementarnej. Sto lat temu znakomity badacz i pedagog, Justus Liebig, dzięki niezwykle trafnemu wyborowi, zmianom i dopełnieniom istniejących wówczas metod analitycznych, których zasadę pierwszy zastosował nieśmiertelny Lavoisier, ułożył w trwałą harmonijną całość jej wykonanie praktyczne.

Od kilkudziesięciu lat wykonanie rozbioru elementarnego, nazywanego także analizą Liebigowską, stało się pospolitą czynnością każdego niemal chemika-organika. I tu dziwić się należy, jak mało zainteresowania w stosunku do historii organicznej analizy ilościowej wykazał świat chemiczny, oprócz bowiem kilku pobieżnych artykułów i jednej nieco większej pracy Dennstedta¹⁾, nie udało mi się znaleźć żadnej obszerniejszej monografii. Ta, być może, właśnie powszedniość i powszechność analizy nie pobudza naogół do zwracania myśli wstecz, do poznania dokładnego jej początków i rozwoju oraz roli, jaką ona odegrała w doskonaleniu się teoretycznym chemji organicznej.

Pierwszy doniosły wniosek, wyciągnięty ze znajomości ilościowego składu niewielkiej naówczas liczby związków organicznych, to rozciągnięcie przez Berzeliusa po ośmioletnich próbach (1810 — 1818) i na materję pochodzenia roślinnego i zwierzęcego praw stałości i wielokrotności stosunków. Gdy w czasach obecnych wyniki większości analiz stanowią stwierdzenia tożsamości substancyj, są jakby wizami, wystawionych już poprzednio i przez innych paszportów, to w początkach analizy były

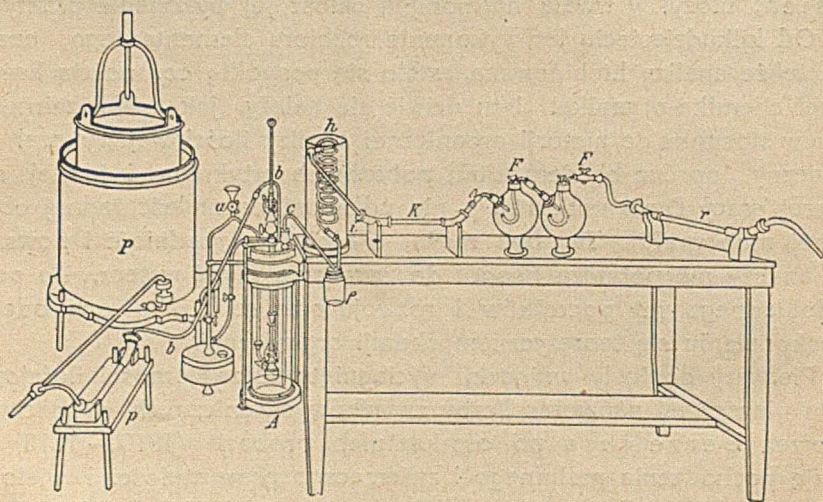
*) Przemówienie prezesa P. T. Ch. na Walnem Zgromadzeniu w dn. 25.1.31 r.

¹⁾ Pisząc referat niniejszy, korzystałem z pracy Dennstedta „Die Entwicklung der org. Elementaranalyse“ (Sammlung chem. u. chem.-tech. Vorträge, Stuttgart 1899), z artykułu C. Weyganda „Die Entwickl. d. org. El.-analyse von Lavoisier bis Pregl“ (Z. f. ang. Ch. 38, 881 (1925), oraz publikacyj oryginalnych i ich streszczeń.

one pierwszemi paszportami indywidualuów organicznych. Stały się, wraz z własnościami fizycznymi i chemicznymi, nieodzownym składnikiem charakterystyki związków. Legły u podstawy wszystkich racjonalnych koncepcyj teoretycznych, dotyczących budowy związków organicznych i miejsce to, bez względu na możliwość w przyszłości bardzo głębokiej ewolucji odpowiednich pojęć, zatrzymają na zawsze.

Historja analizy elementarnej rozpoczyna się w drugiej połowie 18-go wieku. Z obowiązku kronikarskiego wspomnieć należy, że według ówczesnego poglądu na budowę materji organicznej, któremu hołdowała większość chemików, miała się ona składać z 4 — 5 substancyj podstawowych. Stąd, jako metoda analizy — destylacja rozkładowa, której wyniki pozwalały jakoby sądzić o składzie badanego materiału.

Na innych drogach myślowych, słusznych i zupełnie nowoczesnych, oparł swe badania analityczne Lavoisier. Ze spostrzeżenia, że przez spalanie związków organicznych tworzy się woda i dwutlenek węgla, wynioskował, że zawierają one wodór oraz węgiel, i reakcję spalania uznał za podstawę ilościowej analizy organicznej. Podstawa ta, oczywiście dopiero wtedy przeistoczyła się w metodę doświadczalną, gdy Lavoisier powtórzył badania Cavendisha, dotyczące składu wody, a sam, po



Rys. 1.

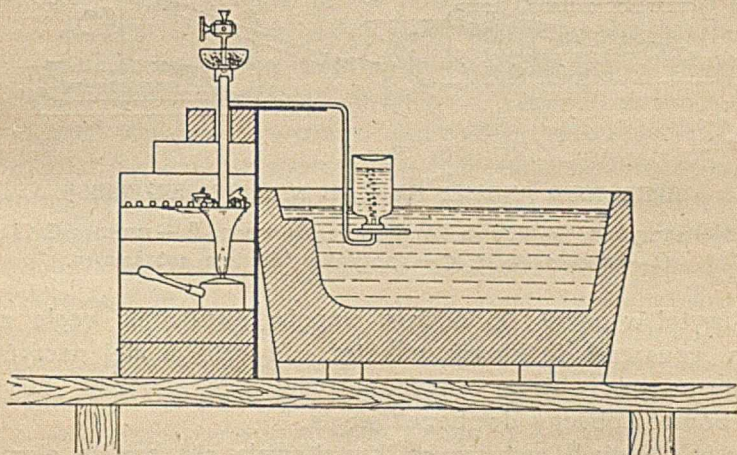
APARATURA ANALIZY NA C I H WEDŁUG LAVOISIERA.

P — gazomierz, *p* — rurka do osuszania tlenu, *a* — urządzenie do dopływu oleju do lampy, *b* — rurka, doprowadzająca tlen do lampy, *A* — przyrząd w którym spala się substancja, *c* — rurka, odprowadzająca produkty spalania, *f* — naczynie, w którym zbiera się otrzymana woda, *h* — chłodnica, *K* — rurka z solą hygroskopijną, *F* — aparaty z ługiem potasowym, *r* — rurka z solą hygroskopijną.

raz pierwszy, dosyć jak na te dawne czasy dokładnie, oznaczył skład dwutlenku węgla. Swą analityczną działalność rozpoczął on w roku 1784. Analizy kilku substancyj, jak alkohol, eter, oleje, były wykonane w sposób następujący (rys. 1). Nietrudno dostrzec, że już w tej aparaturze kryją się załączki wykonania dzisiejszego. W późniejszych pracach, gdy, zamiast wolnego tlenu, był używany tlenek rtęci, braunsztyń lub chloran potasowy, stało się to wykonanie jeszcze nam bliższe.

Jednakże badania analityczne *Lavoisiera*, aczkolwiek bezsprzecznie chronologicznie pierwsze, nie stanowią początkowych ogniw w historii analizy organicznej, nie były bowiem znane współczesnym, a doszły do wiadomości dopiero w wiele lat po jego śmierci. Niezależnie zatem od zaznaczonych prac wytwarzały się następne metody analityczne — wszystkie oparte o reakcję spalania.

Od 1810 roku datują się badania *Gay-Lussaca* i *Thénarda*. Mieszali oni substancję z chloranem potasowym i ogrzewali w rurze pio-



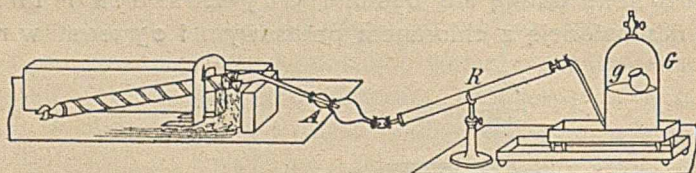
Rys. 2.

APARATURA ANALIZY NA C I H WEDŁUG GAY-LUSSACA I THENARDA.

nowej, (rys. 2) ściślej w aparacie podobnym do przyrządu *W. Meyera*, używanym do oznaczenia gęstości pary. W celu usunięcia z rury powietrza wprowadzali tam przed właściwą analizą niezważone pastylki mieszaniny chloranu potasowego i badanej substancji, wypuszczając gazy w powietrze. Produkty spalania zbierali nad rtęcią. Niemalę trudności stanowiły dalsze operacje, bardzo zbliżone do postępowania w dzisiejszej analizie gazowej, a których omówienie zabrałoby zbyt wiele czasu. Prowadziły one wkońcu do bezpośredniego, za pomocą pochłonięcia przez ług potasowy, oznaczenia dwutlenku węgla i wyliczenia stosunkowej ilości wodoru. Posiłkując się tą metodą, *Gay-Lussac* i *Thénard* wykonali z dosyć dokładnymi rezultatami analizy 10 substancyj, a między niemi cukru trzcinowego,

krochmalu i błonnika, ustalając, że stosunek w nich wodoru do tlenu odpowiada stosunkowi tych pierwiastków w wodzie. Sam Gay-Lussac dostrzegł następnie, że ogrzewanie tylko od dołu w rurze pionowej substancji zmieszanej z chloranem potasowym nie zapewnia całkowitego jej spalania, gdyż reakcja odbywa się burzliwie i część materiału może pryskać na ściany rury. Zmienił przeto jej położenie na leżące. Pracując nad kwasem cyjanowodorowym i kwasem moczowym, pierwszy używał do ich analizy tlenku miedzi zamiast chloranu potasowego, i warstwy wiórków miedzianych, jako środka redukującego tlenki azotu. Niezależnie od niego tych samych modyfikacyj dokonał Döbereiner.

Metodę Gay-Lussaca i Thénarda znacznie ulepszył Berzelius w 1817 roku. Zanalizował on 14 związków organicznych, ogrzewając je ze znacznym nadmiarem chloranu potasowego w rurze leżącej (rys. 3).



Rys. 3.

APARATURA ANALIZY NA C I H WEDŁUG BERZELIUSA.

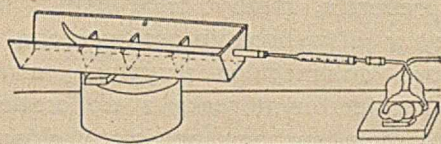
A — naczynko, w którym kondensuje się woda, *R* — rurka z CaCl_2 ,
G — kloz z rtęcią, *g* — naczynko z ługiem potasowym.

Wodę chwytął w rurce z chlorkiem wapnia, dwutlenek węgla zaś wraz z tlenem wpuszczał do kloza nad rtęcią. Pływało w niej naczynko z ługiem potasowym, zważone poprzednio wraz z zawartością. Ług ten pochłaniał pomału obecny dwutlenek węgla.

Tak w ogólnych wytycznych kształtowała się analiza elementarna, gdy jej sprawami zajął się Liebig. Główną jego zasługą stanowi wynalezienie przyrządu kulkowego — kaliaparatu, pozwalającego na bezpośrednie łatwe i szybkie oznaczanie dwutlenku węgla. Ważne też znaczenie posiada wyrugowanie innych środków utleniających, a pozostanie jedynie przy tlenku miedzi, wprowadzenie w użycie po raz pierwszy pieca, opalanego węglem drzewnym, i wyciągnięcie rury do spalań w bagniet; po skończonem spalaniu odłamywano jego koniec i od kaliaparatu wciągano ustami powietrze.

Aby należycie ocenić doniosłość zmian powyższych, wystarczy wspomnieć, że Lavoisier, w celu pochłonięcia całej ilości wytwarzającego się podczas analizy dwutlenku węgla, ustawiał szeregiem 9 swych aparatów z ługiem potasowym, dopiero zawarta w 10-ym woda wapienna nie ulegała zmętnieniu. Według Berzeliusa pochłonięcie dwutlenku węgla

przez ług potasowy, znajdujący się w naczynku, pływającym w rtęci trwale 24 godziny. Spalanie substancji bez przepuszczania powietrza lub tlenu nie gwarantowało uchwycenia całej ilości wytworzonych gazów. Dzięki opracowaniu przez Liebiga analiza elementarna została ujęta w jeden szarmonizowany proces, łatwo wykonalny i trwający zaledwie kilka godzin.



Rys. 4.

APARATURA ANALIZY NA C I H WEDŁUG LIEBIGA.

Działalność Liebiga i opublikowanie przez Dumas'a jego znakomitej metody oznaczania azotu mogą być uważane za zakończenie i uwieńczenie 1-go okresu w historii analizy.

Znakomici badacze tego okresu w wykonywaniu analiz przewyżczali bardzo znaczne trudności, a jeszcze większe — w przygotowaniu substancji do tych operacji — w otrzymywaniu ich w stanie czystym. Nie były bowiem wówczas stosowane te obecnie pospolite kryteria czystości związku — ich t^0 topnienia i wrzenia. Wprawdzie wprowadził je do nauki w roku 1813 Chevreul, lecz widocznie nieprędko się one rozpowszechniły, skoro np. Berzelius w pierwszym wydaniu swej Chemii Organicznej nie podaje ani t^0 wrzenia kwasu octowego, ani t^0 topnienia kwasu benzoowego. W roku 1831 Wöhler i Liebig nie posiadali w pracowni termometru, aby oznaczyć t^0 wrzenia aldehydu benzoowego. Nic więc dziwnego, że na analizę 14 związków stracił Berzelius okrągły rok czasu. Na podstawie otrzymanych danych liczbowych, dotyczących składu elementarnego badanych substancji, wyprowadził Berzelius pierwsze wzory empiryczne kilkunastu związków organicznych.

T a b l i c a 1.

	wzór	D a w n e		Nowoczesne
		% otrzymany	% wyliczony	% wyliczony
Kwas octowy .	$C_4H_6O_3$	C — 47,147	47,000	47,03
		H — 6,350	6,208	5,94
„ cytrynowy	$C_4H_4O_4$	C — 41,69	41,399	41,37
		H — 3,84	3,646	3,48
„ winny . .	$C_4H_5O_5$	C — 36,190	36,108	36,35
		H — 3,807	3,976	3,06
cukier trzcinowy	$C_{21}H_{44}O_{21}$	C — 42,984	—	42,08
		H — 6,891	—	6,49

Gdy porównać w zestawieniu rezultatów procentowe ilości węgla, otrzymane przez Berzeliusa, jak również przez Liebiga i Wöhlera, z ilościami przez nich wyliczonymi, to rzuca się w oczy znakomita pomiędzy nimi zgoda, świadcząca pozornie o dokładności analiz. A przecież, oprócz szeregu mniej łatwo uchwytnych przyczyn, jak np. brak kryterjum czystości preparatu, niezbyt czułe wagi i niecałkowite opanowanie metody analizy w jej wykonaniu praktycznym, istniała w sposobie Liebiga jedna łatwo dostrzegalna przyczyna, a mianowicie ubytek w kaliaparacie, niezabezpieczonym rurką z wodorotlenkiem potasowym, wody wskutek przepływania suchego powietrza, głównie podczas wsysania go po spalaniu. Wskutek tego przyrost ciężaru kaliaparatu był mniejszy, a więc i ilość znalezionej węgla powinna być również stale mniejsza od wyliczonej teoretycznie. Tymczasem, jak wynika z podanych przykładów, bywała ona nawet większa. Sprawy tej objaśnić inaczej nie można, jak tylko zbiegiem okoliczności, niezwykle przypadkową kompensacją błędów.

W obliczaniach analiz owych czasów, zarówno ilości otrzymywanych, jak i teoretycznych, tkwi jeden błąd kardynalny. Jak wiadomo Berzelius i Dulong w roku 1819 oznaczyli ciężar atomowy węgla. Jego wartość po przeliczeniu na obecnie używane jednostki, wynosi 12,25. Tą wielkością posilkowano się ogólnie w tym okresie czasu. Dopiero analizy naftalenu, z których wypadło, że suma procentowych ilości wodoru i węgla = 101 — 101,5, dały bodźca w roku 1840 Dumasowi i Stasowi do oznaczenia na nowo ciężaru atomowego węgla z wartością — 12,0. Używanie niedokładnego ciężaru atomowego węgla, a także i tlenu 16,03, prowadziło, oczywiście, zawsze do niezgodnych z prawdą rezultatów, wywołując czasem znaczne błędy, jak to widać z przykładu następnego.

T a b l i c a II.

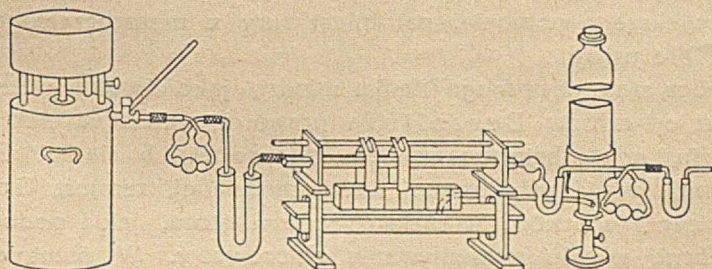
	% znalezionej	% wyliczonej	
Kwas benzoowy	C — 69,00	69,25	(C = 12,25)
„ „	C — 68,07	68,87	Liebig, Wöhler (C = 12,00)

Następny okres historii analizy elementarnej, to z jednej strony epoka szybkiego jej rozpowszechniania się, a zatem poznawania coraz większej liczby związków organicznych pod względem ich składu i wzorów empirycznych, czego dowodem jest wprowadzenie do chemii organicznej przez Gerhardta już w roku 1843 pojęcia szeregów homologicznych, z drugiej strony — to lata powolnego stopniowego udoskonalania szczegółów wykonania.

Aczkolwiek ze względu na brak miejsca nie mogę omówić początków i rozwoju metod analitycznych innych pierwiastków, częściej wchodzących w skład związków organicznych, oprócz węgla i wodoru, to jednak wspomnieć muszę, że zainteresowanie się nieorganogenami, jak wyrażano się w owe czasy, składnikami nieorganicznymi związków organicznych, głównie chlorowcami, siarką, fosforem, zbudziło się dopiero w drugim okresie, przeważnie pomiędzy rokiem 1860 a 1870, z których to lat datują się metody *Carius*a oznaczania chlorowców i siarki.

Przystępując do opisu zmian, jakim w ciągu drugiego okresu swego istnienia ulegało wykonanie analizy elementarnej, przedewszystkiem należy podkreślić, że tylko ilość substancji, używana do spalań, nie uległa zmianie. Jeżeli pominiemy nieudane próby *Lavoisiera* spalania 1 kg cukru trzcinowego, to pokaże się, że w ciągu 100 lat za normę służyło około 0,3 g substancji.

Opis ulepszeń w wykonaniu analizy rozpoczniemy od pieca: już w roku 1839 *Hess* zastąpił, używany przez *Liebiga*, piec węglowy spirytusowym, a w 3 lata później *Erdmann* i *Marchand* doprowadzili go do znacznej perfekcji.



Rys. 5.

APARATURA ANALIZY NA C I H WEDŁUG ERDMANNA I MARCHANDA.

Wraz z zastosowaniem gazu świetlnego jako paliwa *Sonnenschein* w r. 1852, według wskazówek *Hofmanna*, skonstruował pierwszy piec gazowy, o budowie złożonej, co do ceny bardzo drogi i w użyciu niepraktyczny. Model do dziś powszechnie używanego pieca zawdzięczamy *Erlenmeyerowi*—1865 r., a kształt kafli — *Vohlhardowi*. Piec ten odznacza się prostotą konstrukcji i względną łatwością regulowania temperatury. Z początkiem 20-go stulecia weszły w użycie elektryczne piece *Heraeusa*.

Wraz z rozwojem opalania gazem świetlnym zjawiała się u konstruktorów pieców analitycznych nieusprawiedliwiona w znacznej większości przypadków tendencja, która nie wygasła jeszcze do czasów obecnych. Jest to mianowicie dążenie do otrzymywania w piecu jak najwyższej

temperatury, jakby to było istotną koniecznością przy wykonywaniu każdej analizy. Tak np. Erl en m e y e r szczyli się tem, że po 10-ciu minutach pełnego działania jego pieca, umieszczona w nim rura do spalań z trudnotopliwego szkła czeskiego mięknie zupełnie, zmieniając się w taśmę. Wysoka temperatura pieca rzeczywiście powodowała i powoduje więcej lub mniej szybkie psucie się i niszczenie rur, co wywołało potrzebę ich zabezpieczenia przed zbyt wielkim żarem przez wykładanie żłobu azbestem albo magnezją paloną. Trzeba żałować, że zabezpieczenia te dotyczą tylko rury, gdy eksperymentator zostaje bez ochrony. Stosowanie stałe zbyt wysokich temperatur jest naogół zupełnie zbyteczne, jak świadczą o tem dobre stare rezultaty analiz, wykonanych w rurze, ogrzewanej nawet jedną lampą spirytusową, a także rozbiory przeprowadzone przez R o c h l e d e r a jeszcze w 1867 roku bez specjalnego pieca, na zwykłym żłobie z blachy żelaznej, wysypanym magnezją i ogrzewanym laboratoryjnemi palnikami gazowemi. Jedna rura szklana wystarczyła mu na 150 analiz.

Rurę z obydwóch końców otwarte wprowadzili w r. 1838 Brunner i Hess. Robiono je do niedawnych czasów jedynie z trudnotopliwych gatunków szkła. Propozycja Swartsa używania rur miedzianych nie uzyskała większego poparcia, natomiast rury z przezroczystego kwarcu oddają dobre usługi.

Oprócz stale używanego tlenku miedzi, jako środka utleniającego, zdobył już od czasów Berzeliusa prawo obywatelstwa chromian ołowiu w razie, gdy substancja zawiera chlorowce lub siarkę. Zjawił się też następnie zwój zredukowanej siatki miedzianej, zamiast Gay-Lussacowskich wiórków, w razie obecności azotu, jak i podobny zwój siatki srebrnej w celu zatrzymywania chlorowców. W ostatnich latach nie zmieniło się zasadniczo nic w tych rzeczach, chyba to, że w przesadnej chęci zmniejszenia kosztów zaproponowano, aby używać siatki miedzianej, pokrytej elektrolitycznie srebrem, lub nawet pokrywać ją tylko w połowie, ażeby mogła oddawać usługi podwójne.

Dla ścisłości historycznej wypada zaznaczyć, że jedną z przyczyn stałej i chwilami dosyć ostrej niezgody pomiędzy dwoma luminarzami chemji, Berzeliusem i Liebigiem, była sprawa korka, łączącego rurę do spalań z rurką z chlorkiem wapnia: pierwszy uważał za bezpieczniejszy w użyciu, wprawdzie nie korek kauczukowy, gdyż tych jeszcze nie wyrabiano, lecz tylko zwitek kauczuku, drugi, natomiast, preferował korki drewniane. Rezultaty badań późniejszych skłoniły opinię w kierunku zdania Berzeliusa.

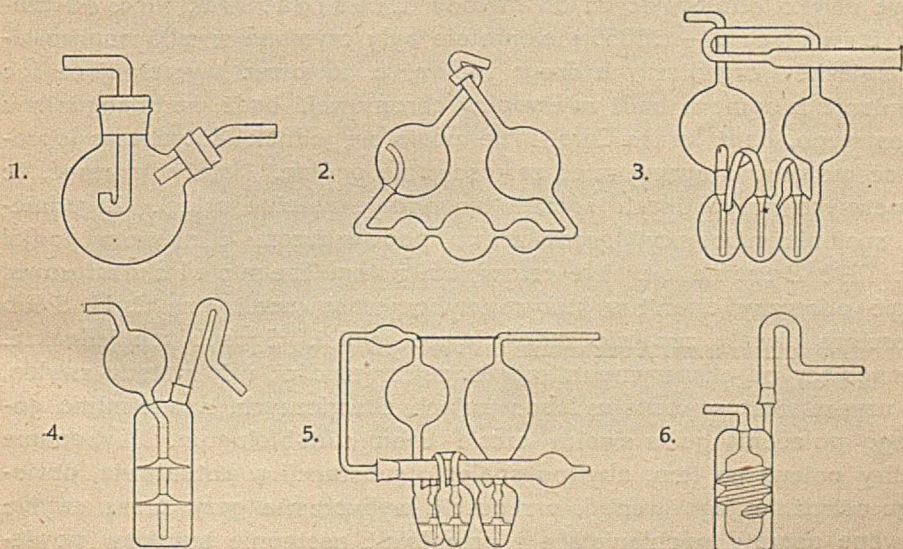
Sposób pierwszych analityków, który powrócił w pewnych najnowszych metodach rozbiory elementarnej, mieszania substancji stałej z tlenkiem miedzi i wsypywania tej mieszaniny wprost do rury, zmienili Brunner i Hess w 1838 r., umieszczając substancję w łódeczce porcela-

nowej. Do dziś nie wiele się ona zmieniła, zjawily się tylko lódeczki platynowe oraz przeznaczone do analiz specjalnych (np. z przegródkami Kempf — 1909).

W rozwoju aparatów pochłaniających warto zaznaczyć etapy następujące:

Prosta rurka, napełniona chlorkiem wapnia, służąca Berzeliusowi do pochłaniania pary wodnej, jeszcze przed Liebigiem, gdyż w r. 1822 przez Bussyego została zgięta w kształt litery U, i w tej postaci, ze stopniowym ulepszeniem szczegółów, doszła do naszych czasów. Jest ona znacznie więcej rozpowszechniona, niż stosunkowo niedawno wyrabiane kolumienki, poręczne w użyciu, a zwłaszcza w ważeniu. Badania doświadczalne przeprowadzone nad środkami chemicznymi pochłaniającymi wodę, jak np. kwas siarkowy, oddały pierwszeństwo odpowiednio przeprażonemu chlorkowi wapnia.

Kaliaparatuwi Liebiga, zaopatrzonemu już w rurkę ochronną w aparaturze Erdmanna i Marchanda, nadał zręczną, a dobrze wszystkim znaną, formę Geisslera. Główna zaleta jego przyrządu, to moż-



Rys. 6 (ok. $\frac{1}{4}$ nat. wielkości).

KALIAPARATY:

1. Lavoisiera, 2. Liebiga, 3. Geisslera, 4. Delisle'a, 5. Wetzla, 6. Friedrichsa.

ność postawienia go na szalce wagi, wada — że 3 porcje ługu potasowego, zawarte w nóżkach — rezerwuarach, nie komunikują się wzajemnie. W pomysł Delisle'a — r. 1891 — jest on znacznie uproszczony, model zaś Wetzla — 1900 r. różni się od typu Geisslera tem, że do każdego rezerwuaru zostało wstawione jakby ruchome sitko — płytka szklana z otworka-

mi, sprzyjająca lepszemu pochłanianiu dwutlenku węgla. Najnowszy — jest to kaliaparat śrubowy Friedrichsa, w którym pęcherzyki gazu wolno przebywają swą długą drogę przez ług.

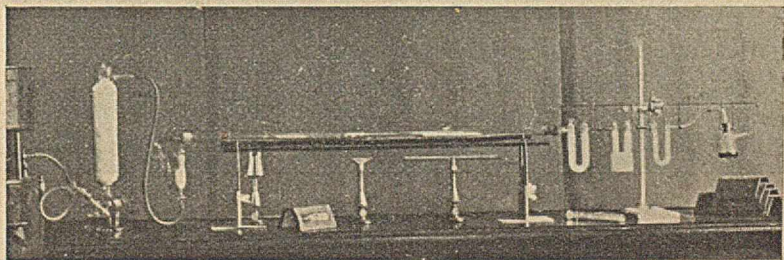
Już w dawnych czasach przekonano się, że ług może być z powodzeniem zastąpiony przez pewne produkty stałe. Pierwszy Mulder — r. 1858 używał rurki w kształcie litery U, napełnionej w $\frac{7}{8}$ wapnem sodowanym, w $\frac{1}{8}$ chlorkiem wapnia i stwierdził tak znaczną szybkość pochłaniania dwutlenku węgla, że wydychane z płuc przez taki aparat powietrze, było zupełnie wolne od dwutlenku węgla. Doświadczenie powyższe dowodzi, że używając odpowiednich substancji stałych zamiast ługu, można zwiększyć tempo spalania, to też kaliaparaty są przyrządami obecnie coraz mniej stosowanymi i prawdopodobnie w niedługim czasie zupełnie wyjdą z użycia.

W stuletnim okresie rozwoju analizy elementarnej nie brak i innych, mniej istotnych, a wskutek tego nie objętych tym krótkim przeglądem, zmian i przystosowań aparatury do rozbiórów specjalnych, jak np. związków łatwo lotnych, trudno spalających się lub wybuchowych.

Oprócz ulepszeń tego rodzaju spotykamy próby stworzenia metod dosyć daleko odbiegających od metody Liebiga. Tak więc, od czasów Brunnera — r. 1855 wielokrotnie były czynione wysiłki analizowania związków organicznych drogą moką, a to przez wyczerpujące ich utlenianie zapomocą bądź mieszaniny chromowej, bądź nadmanganianu potasowego, bądź kwasu Caro. Nie udało się jednak dotychczas opracować metody, mogącej mieć zastosowanie ogólne. Należy przyznać, że w pewnych przypadkach sposób ten oddaje należne usługi. Zagadnienie spalania substancji organicznych pod wyższem ciśnieniem podjął w r. 1892 Berthelot. We cztery lata potem Hempel skonstruował dosyć poręczny aparat w którym wykonywane analizy na C, H, S lub chlorowce dawały zupełnie zadowalające wyniki. Sposób ten jednakże, wymagający od eksperymentatora więcej zręczności, niż metoda zwykła, nie uzyskał zastosowania w laboratorjach chemicznych, nawet mimo gorącego polecenia go w swoim czasie chemikom-biologom. Wykonanie analizy polega na tem, aby po spaleniu substancji w autoklawie, otwierając ostrożnie jego wentyl, przepuścić wytworzone gazy przez zwykle używane aparaty pochłaniające i przepłókać następnie autoklaw powietrzem na zimno, lub ogrzewając.

Podczas gdy, ani analiza drogą moką, ani w autoklawach, nie wywołały w szeregach organików-analityków silniejszego oddźwięku i nie zdobyły sobie szerszego obywatelstwa, to ogólnie znana metoda Dennstedta zajmuje poczesne i trwałe miejsce w nowoczesnych metodach analizy. Jej początki przypadają na te lata, gdy jako wynik świeżo wprowadzonej, znakomitej hipotezy roboczej — teorii budowy z jednej strony, i jako skutek, budzącego się współdziałania nauki z techniką, z drugiej,

rozwijał się znaczny ruch preparatywny. Poszukiwania nowej metody analitycznej, choćby nawet nieco mniej dokładnej od Liebigowskiej, lecz prostszej i szybszej od niej w wykonaniu, były wtedy na czasie. I oto w r. 1870 Kopfer próbuje spalań w tlenie w obecności platyny, jako katalizatora. Rezultaty niezawsze są zadowalające. Niepowodzenie przypisuje on za małej powierzchni kontaktu. Stara się ją zwiększyć. Inni czynią podobnie, dochodząc nawet do spaczenia metody przez wprowadzenie tlenku miedzi wprost, lub w postaci osadzonej na azbeście. Nie polepsza to jednak sprawy. Dopiero Dennstedt w 1892 r. prawidłowo ocenia przyczynę błędów Kopfera: tkwi ona nie w katalizatorze, a w za małym dopływie tlenu. To też używa w swej metodzie stosunkowo niewiele platyny, w postaci zwykłego zwoju blachy, lub w formie tak zwanej gwiazdy, drutu albo platynowanego kwarcu, natomiast, przepuszczając tlen dwoma strumieniami, zabezpiecza w zupełności jego nadmiar. Do absorbcji tlenków azotu wystarcza mu kilka gramów dwutlenku ołowiu; służy on również do pochłaniania dwutlenku siarki, chloru lub bromu; w przypadku obecności jodu tę samą rolę odgrywa srebro molekularne. Zarówno powstały siarczan ołowiu, jak chlorek i bromek ołowiu, a także jodek srebra można całkowicie wyekstrahować z materiałów absorbujących i oznaczyć wagowo. A więc metoda ta umożliwia jednoczesne oznaczanie H, C, S i chlorowców, słusnie tedy nazywają ją analizą uproszczoną. I pod względem aparatury jest ona uproszczona. Ponieważ tem-

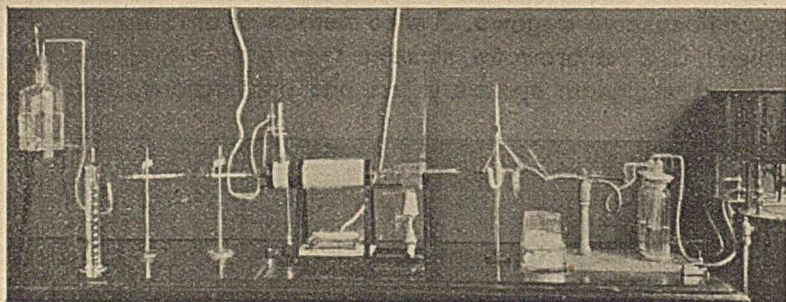


Rys. 7.

APARATURA ANALIZY WEDŁUG DENNSTEDTA.
(ok. $\frac{1}{18}$ nat. wielkości).

peratura spalania mieści się w granicach 300—350°, przeto wystarcza ogrzewanie rury kilkoma palnikami bez specjalnego pieca, wprost w żłobie na podstawkach. Aparaty pochłaniające składają się z rurki z chlorkiem wapnia i naczynia specjalnego kształtu, napelnionego wapnem sodowanym. Służą one do wielokrotnego użytku. Ważą je, nie usuwając z nich tlenu. Podstawową częścią aparatury jest urządzenie do rozdzielania tlenu na dwa strumienie — jeden gazujący, drugi — spalający, oraz licznik, za pomocą wskaźówek którego należy dopływ ten odpowiednio regulować.

Powstanie najnowszego typu rozbioru elementarnego było również uwarunkowane rozwojem chemji preparatywnej. Tylko, gdy w latach prób Kopfera, a nawet poniekąd jeszcze w początkach prac Dennstedta zwracano prawie jedynie uwagę na produkty główne reakcyj, a te otrzymywano w ilościach dostatecznych, aby poddać je analizie, to następnie zaczęto coraz silniej interesować się również i produktami reakcyj ubocznych, jakością substancyj, wytwarzających się w ilościach za małych do wykonania analizy. Na tę sprawę zwraca specjalną uwagę Pregl. Wchodzi w porozumienie z Kuhlmannem, mechanikiem z Hamburga, i ten konstruuje arcydzieło wagi chemicznej, za co otrzymuje doktorat h. c. Jego waga znosi obciążenie do 20 g, a ważyć na niej można z dokładnością $\pm 0,001$ mg. Pregl, nie szczędząc trudu, wprost z benedyktyńską cierpliwością, opracowuje w ciągu 2-ch lat — 1910 — 1912 — swą metodę do najdrobniejszych szczegółów. Fundamentem tej metody, w której ulega spalaniu ok. 2 mg substancji, jest analiza Liebiga, obok niej jednak występuje znaczna liczba szczegółów, bądź zupełnie nowych, bądź przeniesionych po odpowiedniemu zmodyfikowaniu z innych metod analitycznych: Tak np. rurka do spalań zawiera warstwę tlenku

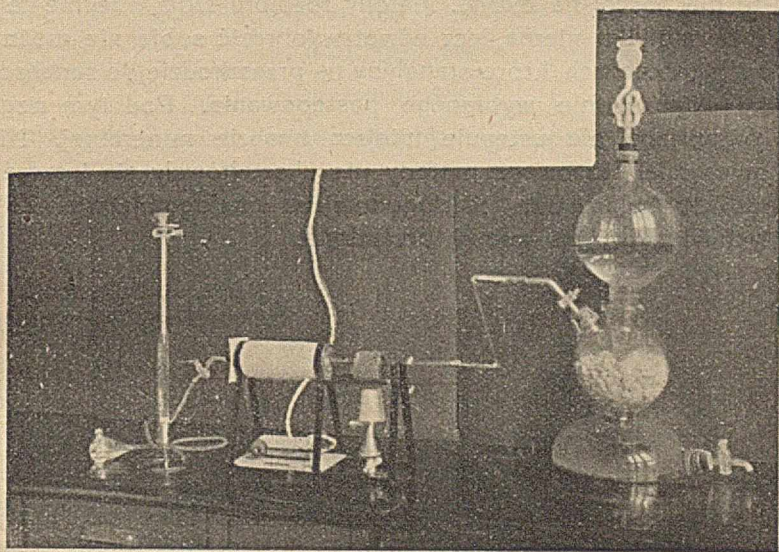


Rys. 8.
 APARATURA MIKROANALIZY NA C I H WEDŁUG PREGLA.
 (ok. $\frac{1}{17}$ nat. wielkości).

miedzi, ale zmieszanego z chromianem ołowiu. Za tą warstwą znajduje się pewna ilość dwutlenku ołowiu, oraz w kilku miejscach wata srebrna. Takie napełnienie nazywają uniwersalnem, gdyż pozwala ono analizować na C i H związki, zawierające oprócz tych pierwiastków jeszcze N, S i chlorowce. Aparaty pochłaniające są to, odpowiednio przystosowane, małe proste rurki, jedna napełniona chlorkiem wapnia, druga — w części również chlorkiem wapnia, następnie lekko zwilżonem wapnem sodowem. Przepływ tlenu, który jest z jednej strony wpychany z gazomierza, z drugiej wysysany zapomocą flaszki Mariotte'a, jest dokładnie regulowany. Opublikowanie metody Pregla szybko wywołało szerokie zainte-

resowanie. Świadczy o tem bardzo znaczna liczba artykułów — w latach 1912—1924 znalazłem ich 110 — traktujących nietylko o ulepszeniach wynalazku Pregla, lecz o innych metodach analitycznych. Zaznaczyć tu należy prace Nicloux, Müllera i Willenbergera, metody Dubskiego, Lindnera, Funka i Kona, Kemmerera i Halleta, nie zapominając, że sam Pregl znacznie ulepszył z biegiem czasu swą metodę.

Trzeba przyznać, że czytając opis przygotowań do takiej analizy i samego jej wykonania, poczawszy od obchodzenia się z wagą, a skończywszy na ważeniu aparatów pochłaniających z zawartą w nich wodą i dwutlenkiem węgla, tonie się poprostu w mnóstwie przepisów postępowania, z których pewne mają swe uzasadnienie naukowe, inne natomiast



Rys. 9.

APARATURA MIKROANALIZY NA N (MIKRO-DUMAS) WEDŁUG PREGLA.
(ok. $\frac{1}{14}$ nat. wielkości).

są narazie tylko rezultatem praktyki. Wskutek tego metoda wywołuje wrażenie nieosiągalnej przez przeciętnego chemika ekwilibrystyki. Wrażenie to ulega w znacznej mierze złagodzeniu, gdy samemu zabrać się do wykonania analiz. Niemniej jednak, aby otrzymywać dobre i pewne rezultaty, trzeba mieć dużą wprawę i nieprzeciętną zręczność. Mimo tych trudności mikroanaliza, jako proces tańszy i trwający krócej, niż metody Liebiga i Dennstedta, rozwija się coraz pomyślniej i coraz szerzej, jak obecnie już nietylko w badaniach czysto naukowych, lecz i przemysłowych. Wogóle rozbiory miligramowe, czy to w postaci metody Pregla, czy w postaci przystosowanej metody Dennstedta mają przyszłość zapewnioną.

Również wiele mogą przynieść pożytku metody, stojące co do ilości używanej do spalań substancji pomiędzy makro i mikroanalizą, a więc metody centygramowe. Główną ich zaletą praktyczną jest możność obchodzenia się bez wagi mikrochemicznej, wymagającej bardzo dużej pieczołowitości. Z pośród tych metod, zapoczątkowanych w r. 1904 przez Colliego, w których postępowanie wiąże się naogół z przepisami makro i mikroanalizy, nie będąc też pozbawione szczegółów oryginalnych, notujemy nasz dorobek polski, w postaci pięknie opracowanej metody prof. Suchardy.

Rozwój analizy elementarnej ma pełną świadectw mozolnej pracy, a dotychczas prawie niewyzyskaną, kartę w historii chemii organicznej. Wysiłki te nie poszły na marne. Metody rozbioru stoją obecnie na takim poziomie, że nietylko niema, lecz nawet wyobrazić sobie nie można substancji o takich cechach, które stanęłyby na przeszkodzie do zanalizowania jej podług odpowiednio wybranego postępowania. Pod tym względem analiza organiczna nie ustępuje miejsca analizie mineralnej. Niestety jednak najczęściej stosowane metody nie ukształtowały się jeszcze w postaci możliwie najprostsze, najdogodniejsze i najogólniejsze. Zbliżanie się do tych ideałów jest sprawą przyszłości.

Warszawa. Politechnika.
Zakład Chemii Organicznej.

R é s u m é .

Le mémoire présenté à l'occasion du centenaire de l'analyse de Liebig contient une description concise des origines et du développement de l'analyse élémentaire jusqu'à l'époque présent.

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

K. JABLŒZYŃSKI i J. MACZKOWSKA.

Wpływ trucizn na reakcje w układach niejednorodnych*).

L'influence des poisons sur les réactions dans des systèmes
hétérogènes.

(Otrzymano 26.II.31).

Znany jest, zwłaszcza w technice, fakt zatruwania metali, jak platyny, przez związki arsenu, siarki i t. p. Ilościowo wpływ zatruc na szybkość rozkładu dwutlenku wodoru przez koloidalną platynę, iryd i t. d. zbadał G. Bredig¹⁾ i jego współpracownicy. Te badania dotyczyły układów mikroniejednorodnych, w których metal znajdował się w stanie silnego rozproszenia. K. Jabłczyński²⁾ mierzył wpływ trucizn na platynowaną blaszkę platynową, a więc na układ, stanowiący przejście od mikro do makroniejednorodnego.

W pracy poniższej zajęliśmy się pomiarami wpływu trucizn na układy makroniejednorodne, w których jedna z faz miała postać zbitej masy, np. płytki; pozatem rozszerzyliśmy temat, biorąc do badań nietylko metale: magnez i cynk, lecz także marmur.

Rozpuszczanie się marmuru w kwasie solnym.

W zlewce na 1 litr, umieszczonej w termostacie, znajdowały się widelki szklane z płytką marmurową, a tuż obok mieszadło szklane. Aby odległość między płytką i mieszadłem pozostawała niezmienna, wystające od obu tych części pręty szklane umocowano w jednej grubej płycie korkowej. Do zlewki wlewano od 200 do 450 cm³ 0,1 n HCl bez, lub z dodatkiem trucizny. Co kilka minut pipetowano 10 cm³ kwasu i miareczkowano 0,05 n KOH na gorąco wobec fenoloftaleiny. Dokładna znajomość normalności ługu potasowego nie jest potrzebna, gdyż do wyliczeń bierzemy jedynie stosunek stężeń (p. równanie).

*) Krótki referat z tej pracy wygłoszony był na II Zjeździe Chemików Polskich w Poznaniu 1929 r.

¹⁾ Zeit. phys. Ch. 31, 258 (1889) i następn.

²⁾ Rozprawy Akad. Umiej. 48, 75 (1908).

Szybkość rozpuszczania się marmuru daje się wyrazić przez znane równanie logarytmiczne, wyprowadzone przez J. J. Boguskiego, Noyesa i Whitneya, W. Nernsta i innych:

$$K = \frac{w}{1000 P(t_2 - t_1)} \lg \frac{c_1}{c_2}$$

gdzie w oznacza objętość kwasu w chwili pipetowania, P — powierzchnię płytki, t_1 i t_2 — ilości minut od pierwszego pipetowania oraz c_1 i c_2 — ilości cm^3 ok. 0,05 n KOH, zużytych na 10 cm^3 kwasu w chwilach t_1 i t_2 . Spółczynnik K jest przeto miarą szybkości rozpuszczania się 1 cm^2 płytki.

Marmur miał postać płytek prostokątnych o wymiarach ok. $3 \times 2 \times 0,4$ cm. Wycinano je piłką z większych kawałków i polerowano na piaskowcu. Zbadano dwa gatunki marmuru I i II; pierwszy był barwy jaśniejszej i rozpuszczał się wolniej; drugi był ciemniejszy i rozpuszczał się prędzej. Z pierwszego użyto 5 płytek, z drugiego tylko jedną.

Jako trucizny stosowano KCN i As_2O_3 . Postępowano w sposób dwojaki; albo A) po pomiarze w czystym kwasie przenoszono płytkę do świeżego kwasu z dodatkiem trucizny i następnie wracano do czystego kwasu; albo też B) po wykonaniu pomiaru w czystym kwasie robiono szereg pomiarów z coraz to wzrastającą zawartością trucizny i wreszcie powracano do kwasu czystego.

Należy zaznaczyć, że reakcja rozpuszczania się marmuru nie rozpoczyna się odrazu w tempie właściwym; trzeba przeczekać pewien okres inkubacyjny, zanim ciecz nie nasyci się dwutlenkiem węgla lub zanim trucizna nie zatruje płytki.

Wszystkie pomiary wykonane były w temperaturze stałej 25°C i z jednakową szybkością mieszania: 300 obrotów na minutę.

Wpływ cyjanku potasu.

A) Najpierw wykonano 5 seryj pomiarów, każda ze świeżą płytką Nr. 1, według metody A. Jedną z nich przytaczamy, jako przykład, w całości (tabl. 1, 2 i 3); resztę w zestawieniu (tabl. 4).

T a b l i c a 1.

Bez trucizny; Płytką Nr. 1; $P = 21,3 \text{ cm}^2$; $w_0 = 400 \text{ cm}^3$ 0,1 n HCl.

t mln.	objętość w cm^3	cm^3 ok. 0,05 n KOH	$K \cdot 10^3$
0	390	12,40	—
3	380	11,75	14,2
6	370	11,10	14,8
9	360	10,50	14,0
12	350	9,60	14,4
15	340	9,35	13,6
			14,2

T a b l i c a 2.

Z trucizną; płytka poprzednia; $P = 21,3 \text{ cm}^2$; $\omega_0 = 400 \text{ cm}^3$
(0,1 n HCl + 0,001 n KCN).

t min.	objętość $w \text{ cm}^3$	cm^3 ok. 0,05 n KOH	$K \cdot 10^5$
0	390	6,90	—
3	380	6,60	11,8
6	370	6,33	10,8
9	360	6,08	10,2
12	350	5,80	11,6
15	340	5,33	11,3
			11,2

T a b l i c a 3.

Bez trucizny; płytka poprzednia; $P = 21,3 \text{ cm}^2$; $\omega_0 = 400 \text{ cm}^3$
0,1 n HCl.

t min.	objętość $w \text{ cm}^3$	cm^3 ok. 0,05 n KOH	$K \cdot 10^5$
0	390	12,20	—
3	380	11,52	15,2
6	370	10,90	14,3
9	360	10,30	14,2
12	350	9,70	14,7
15	340	9,10	15,2
			14,7

W zestawieniu w tabl. 4 znajdujemy w pierwszej rubryce numer płytki marmurowej I; w drugiej wielkość współczynnika K przed zatruciem, podczas i po zatruciu; w trzeciej — stężenie KCN w kwasie solnym; wreszcie w czwartej — procentowy spadek K .

T a b l i c a 4.

Porównanie wyników z zatruciem marmuru I przez cyjanek potasu.
Kwas solny 0,1 n.

numer płytki	$K \cdot 10^5$			Stężenie cyjanunku po- tasu w norm.	Spadek K w %
	przed zatruciem	podczas zatrucia	po zatruciu		
1	14,4	13,75	14,2	0,0001	3,1
2	14,2	11,2	14,7	0,001	24,1
3	14,6	10,0	14,9	0,002	32,2
4	14,4	10,5	14,4	0,005	27,1
5	14,7	10,2	14,2	0,01	29,4

Z danych w tabl. 4 wyprowadzamy wnioski następujące:

1. Płytką marmurową zatrzuwa się przez cyjanowodór. Jest to wynik nieoczekiwany. Dotychczas uznawano tylko metale jako zdolne do zatruwania się. Wniosek nasz rozszerza tę właściwość i na inne rodzaje ciał. Czy tu zachodzi zwykła sorbcja cyjanowodoru przez powierzchnię marmuru, czy też jakaś reakcja chemiczna między nimi, na to pytanie odpowiedzieć mogą badania specjalne.

2. Zatrucie, choć niewielkie, następuje już wobec 0,0001 n KCN, w miarę zwiększania się cyjanku wzrasta i dochodzi do granicy ok. 30%. Dalszy wzrost stężenia KCN pozostaje bez wpływu. Wydaje się, jakoby tylko $\frac{1}{3}$ powierzchni marmuru uległa zatruciu, zaś $\frac{2}{3}$ pozostało wolne. Obliczmy, jaką powierzchnię zajęłyby wszystkie cząsteczki HCN, zawarte w 400 cm³ o stężeniu np. 0,002 norm. Ilość ta cząsteczek wyrazi się przez $6 \cdot 10^{23} \cdot 0,002 \cdot 0,4 = 4,8 \cdot 10^{20}$. Przyjmijmy, że średnica cząsteczki HCN równa się dwóm przeciętnym średnicom atomowym: $4 \cdot 10^{-8}$ cm; powierzchnia przecięcia będzie $13 \cdot 10^{-16}$ cm². Ogólna powierzchnia cząsteczek wyrazi się liczbą: $6,24 \cdot 10^5$ cm². Powierzchnia zaś płytki marmurowej wynosi: 21,3 cm²; stanowi to zaledwie $\frac{1}{30000}$ część poprzedniej. Minimalna więc ilość cyjanowodoru wystarczyłaby do zatrucia płytki. Widocznie zdolność sorbcyjna marmuru jest w tym przypadku bardzo niewielka.

3. Proces zatruwania płytki nie odrazu dochodzi do stanu równowagi w danym roztworze cyjanowodoru, lecz stopniowo; to też pierwsze pipetowanie kwasu z dodatkiem KCN rozpoczynano dopiero, kiedy już przebiegła znaczna część reakcji (porów. tabl. 2 i 1).

Płytki, wyjęte z czystego kwasu solnego, miały powierzchnię lśniącą, trochę chropowatą; natomiast zatrute odznaczały się powierzchnią gładką i silnie błyszczącą, jakby powleczoną lakierem.

T a b l i c a 5.

Porównanie wyników zatrucia przez KCN płytki marmurowej II. Kwas solny 0,1 n.

Stężenie cyjanku potasu w norm.	$K \cdot 10^5$	Spadek K w %
0	19,7	—
0,0001	19,2	2,8
0,001	14,8	25,6
0,002	14,5	26,6
0,005	14,3	27,6
0,01	14,6	26,1
0	19,8	—

B) Drugą serję pomiarów z cyjankiem potasu wykonaliśmy według metody B; użyliśmy jednej tylko płytki z marmuru II o powierzchni początkowej $P = 16,44 \text{ cm}^2$ i końcowej $P = 13,56 \text{ cm}^2$; po każdorazowym doświadczeniu mierzyliśmy jej powierzchnię. Objętość kwasu była $w_0 = 200 \text{ cm}^3$ 0,1 n HCl. W tabl. 5 podajemy porównanie wyników w ich kolejności.

Wnioski stąd wypływające są te same, jakie wyprowadziliśmy z poprzedniej serji pomiarów. Mała różnica w granicy zatrucia: tam ok. 30%, tu zaś ok. 27% dałaby się wyjaśnić różnicą gatunków marmuru.

Wpływ arszeniku¹⁾. Jako drugą truciznę zastosowaliśmy arszenik. Do prób użyto trzech poprzednich próbek marmuru I, prowadząc z każdą kilka pomiarów zatruc i kończąc pomiarem w czystym kwasie, według metody B. Objętość cieczy $w_0 = 300 \text{ cm}^3$ 0,1 n HCl. Inne warunki pozostały te same, jak w serjach poprzednich. W tabl. 6 znajdujemy porównanie wyników.

T a b l i c a 6.

Porównanie wyników zatruwania marmuru I przez arszenik. Kwas solny 0,1 n.

Stężenie arszeniku w norm.	$K \cdot 10^3$	Spadek K w %
0	19,4	—
0,001	18,8	2,3
0,002	17,1	11,1
0,005	16,9	12,2
0	19,1	—
0	19,3	—
0,002	17,5	9,3
0,005	17,2	10,9
0	19,3	—
0	19,2	—
0,002	17,2	11,1
0,005	16,9	12,6
0	19,5	—

Z tych danych wyprowadzamy następujące wnioski.

1. Arszenik truje powierzchnię płytki marmurowej.
2. Powyżej stężenia 0,002 n. arszeniku spadek K dochodzi do najwyższości ok. 12%; dalszy wzrost stężenia arszeniku pozostaje bez

¹⁾ Zawartość arszeniku oznaczono jodometrycznie. Normalność = $\frac{1}{4}$ As_2O_3 .

wpływu; powierzchnia płytki jest wtedy nasycona trucizną. I tu możnaby, jak dla HCN, obliczyć, że tylko drobna część As_2O_3 pokrywa powierzchnię płytki, gdy reszta pozostaje w roztworze.

3. W porównaniu z HCN arsenik truje prawie $2\frac{1}{2}$ raza słabiej.

Rozpuszczanie się magnezu w kwasie solnym.

Kinetykę tej reakcji zbadali E. Brunner¹⁾, K. Jabłczyński²⁾ i M. Centnerszwer³⁾; jest to typowy proces dyfuzyjny; to też do wyliczeń zastosowaliśmy to samo równanie, co do pomiarów z marmurem.

Zarówno przyrząd, jak i sposób badania, pozostały te same, co przedtem. Płytki magnezowe firmy E. de Haen miały postać prostokątów o wymiarach około $3 \times 3 \times 0,1$ cm; umocowywano je w widelkach szklanych, jak płytki marmurowe; powierzchnię ich mierzono przed i po pomiarze; do wyliczeń brano średnią P . Zbadano wpływ: KCN, As_2O_3 i H_2S . Stężenie H_2S obliczono, dodając do odpowiednio mocniejszego kwasu solnego 2, 5, 10 lub 20 cm^3 wody siarkowodorowej, którą uprzednio analizowano jodometrycznie na zawartość H_2S .

Wpływ cyjanku potasu. Zrobiono trzy serie pomiarów według metody B z płytkami nowymi w każdej serji; początkowe powierzchnie płytek P były: 24,38, 24,18 i 23,64 cm^2 , zaś końcowe: 21,89, 11,54 i 11,64 cm^2 . Objętość kwasu była $w_0 = 450$ cm^3 0,1 n HCl. Porównanie wyników znajdujemy w tabl. 7.

Z tych danych wnioskujemy, że

1. magnez zatrzuwa się przez cyjanowodór,
2. wyraźny spadek K zaczyna się dopiero od 0,001 n HCN i prawie odrazu dochodzi do najwyższości ok 12%; dalszy wzrost cyjanku nie zmienia stanu zatrucia.

I tu również zaobserwowaliśmy, że zatrucie i odtruwanie nie zachodzi odrazu, lecz stopniowo; płytka np. zatruta i wstawiona do czystego kwasu dopiero powoli odzyskuje swą pierwotną aktywność.

Wpływ arseniku. Jako drugą truciznę zastosowano arsenik. Do pomiarów według metody B użyto nowej płytki magnezowej o powierzchni początkowej $P = 23,66$ cm^2 i końcowej $P = 20,6$ cm^2 . Objętość kwasu $w_0 = 450$ cm^3 0,1 n HCl. W tabl. 8 podajemy porównanie wyników.

Wnioski są następujące:

1. Arsenik truje powierzchnię magnezu,
2. Najwyższość tego zatrucia wynosi ok. 9% i nie zmienia się ze wzrostem ilości arseniku.

¹⁾ E. Brunner, Z. physik. Ch. 47, 56 (1904).

²⁾ K. Jabłczyński, Bull. Ac. Scien. Cracovie, 1910, 287.

³⁾ M. Centnerszwer, Rec. trav. chim. Pays-Bas (4) 42, 579, 1065 (1923).

T a b l i c a 7.

Porównanie wyników z zatrucaniem płytki magnezowej przez HCN. Kwas solny 0,1 n. Procentowość spadku obliczono w stosunku do przeciętnej wartości K z pierwszego i ostatniego pomiaru bez trucizny.

Stężenie cyjanku potasu w norm.	$K \cdot 10^5$	Spadek K w %
0	17,9	—
0,001	17,5	0
0,002	15,9	9,15
0,005	16,0	9,0
0	17,04	—
0	17,1	—
0,002	15,5	10,7
0,005	15,4	11,2
0,01	15,6	10,1
0	17,6	—
0	17,4	—
0,002	15,4	11,4
0,005	15,4	11,4
0,01	15,3	12,0
0	17,4	—

T a b l i c a 8.

Porównanie wyników z zatrucaniem płytki magnezowej przez As_2O_3 . Kwas solny 0,1 n.

Stężenie arsenu w norm.	$K \cdot 10^5$	Spadek K w %
0	17,3	—
0,001	17,1	1,2
0,002	15,7	9,3
0,005	15,9	8,2
0	17,3	—

Zatruta płytka nie od razu odzyskuje swą aktywność, lecz stopniowo.

Wpływ siarkowodoru. Jako trzecią truciznę wybrano siarkowodor. Dodawano odmierzoną objętość wody siarkowodorowej o znanej zawartości H_2S do mocniejszego kwasu solnego, tak aby ostatecznie otrzymać 0,1 n HCl. Do pomiarów użyto nowej płytki magnezowej, o powierzchni początkowej $P=19,64 \text{ cm}^2$ i końcowej $P=12,86 \text{ cm}^2$. Objętość kwasu $w_0=450 \text{ cm}^3$. Porównanie wyników podane jest w tabl. 9.

T a b l i c a 9.

Porównanie wyników z zatruciem płytki magnezowej przez H_2S . Kwas solny 0,1 n.

Stężenie siarkowodoru w norm.	$K \cdot 10^3$	Spadek K w %
0	17,5	—
0,0003	16,6	5,7
0,0008	14,0	20,3
0,001	13,7	22,2
0,003	14,1	19,9
0	17,7	—

Wnioski stąd są następujące:

1. Siarkowodór silnie truje powierzchnię magnezu.
2. Stopień zatrucia dochodzi do najwyższości ok. 22%.

Również i w tym przypadku odtruwanie się płytki w świeżym 0,1 n HCl zachodziło stopniowo.

Wpływ stężenia kwasu na stopień zatrucania się płytki magnezowej. Wydawałoby się, że kwas przeszkadza zatruciu. Dla przekonania się o tem wykonano pomiary z kwasem solnym w połowie rozcieńczonym, czyli z 0,05 n HCl. Jako trucizny zastosowano: 0,002 n KCN i 0,002 n As_2O_3 . W poniższej tablicy 10 zestawiliśmy wyniki.

T a b l i c a 10.

Porównanie wyników zatrucania się magnezu przez KCN i As_2O_3 wobec 0,1 n i 0,5 n HCl.

Stężenie trucizny	Spadek K w %	
	w 0,1 n HCl	w 0,05 n HCl
0,002 n KCN	10,7 do 11,4	9,3
0,002 n As_2O_3	12,3	9,2

Różnice w stopniach zatrucia są niewielkie: być może, iż w bardziej stężonych roztworach kwasu stopień zatrucia okazałby się o wiele słabszy ¹⁾.

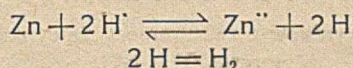
Porównyując działanie trzech trucizn na magnez, spostrzegamy, że najsilniej działa siarkowodór (do 22%), później cyjanowodór (do 12%), a najslabiej truje arsenik (do 9% aktywności).

¹⁾ K. Jablczyński (loc. cit.) podaje, że platynowana blaszka platynowa, silnie zatruta, wraca do swej pierwotnej aktywności w stęż. kwasie siarkowym.

Rozpuszczanie się cynku w kwasie solnym.

Cynk techniczny rozpuszcza się w kwasie solnym bardzo dobrze; proces zalicza się do typowo dyfuzyjnych; cynk natomiast chemicznie czysty trudno się rozpuszcza w kwasach, dopiero dodatek obcych metali jak platyna, złoto, srebro, usuwa pasywność. Zapewne te domieszki znajdują się w cynku technicznym i one to działają katalitycznie; to tłumaczy, że płytka z cynku technicznego nie odrazu rozpuszcza się ze swą najwyższą szybkością, lecz przechodzi przez okres inkubacyjny, zwany też indukcyjnym, póki nie zbierze się na powierzchni cynku dostateczna ilość domieszek.

Istnieje kilka poglądów na wytłumaczenie wpływu obcych metali. Jeden z nich opiera się na zmniejszeniu nad napięcia wodorowego przy cynku wskutek obecności metali bardziej szlachetnych; nad napięcie, potrzebne w elektrolizie do wydzielenia wodoru przy cynku, wynosi 0,78 wolta, natomiast przy platynowanej elektrodzie jest ono równe 0. Drugi pogląd opiera się na zdolności wchłaniania wodoru atomowego przez metale; platyna, pallad posiadają tę cechę w stopniu wybitnym, to też są silnymi katalizatorami w procesie rozpuszczania się cynku w kwasach. Według reakcji:



oraz

pierwsza dochodzi do stanu równowagi, gdy druga zachodzi powoli; katalizatory przyspieszają reakcję drugą i wciąż przesuwają pierwszą z lewa na prawo. Ponieważ katalizatory te, jako metale, mogłyby ulegać zatruciu, należało się przeto spodziewać znacznego wpływu trucizn na proces rozpuszczania się cynku technicznego.

Do pomiarów użyto innego przyrządu, w którym mierzono objętość wydzielającego się wodoru. W tym celu kolbkę na 500 cm³, umieszczoną w termostacie, zamknięto korkiem gumowym, przez który przechodziły: mieszadło o zamknięciu rtęciowym, pręt szklany z walcem cynkowym, rurka włoskowata do odprowadzania wodoru do biurety, wreszcie rurka włoskowata do wpuszczania trucizny. Biureta na 50 cm³ mieściła się w płaszczu z przepływającą wodą dla utrzymania stałej temperatury; z biuretą połączona była, jak zwykle, rurka do ustawiania poziomów wody. Wszystkie połączenia uszczelniano rtęcią, jak również nalewano rtęci na korek gumowy, aby uniknąć strat wodoru wskutek dyfuzji przez gumę.

Walce cynkowe przygotowano, stapiając cynk w tygielku i wlewając go do rozgrzanej próbówki o średnicy 1 do 1,5 cm; do ciekłej masy wstawiano pręt szklany i studzono. Po rozbiciu epruwetki czyszczono powierzchnię pilnikiem, później drobnym szmerglem. Przed każdą serją pomiarów walce przecierano bibułą i przechowywano w wodzie.

Po ukończeniu pomiaru w czystym kwasie przenoszono walce do kwasu z trucizną, wykonywano pomiar i wreszcie powracano do czystego kwasu. Jako kwas użyty był 0,1 n HCl, a jako domniemane trucizny: KCN, As₂O₃, H₂S i jod. Ilość kwasu w kolbie = 400 cm³.

Temperatura była zawsze stała 25°, szybkość mieszania także stała: 350 obrotów na minutę.

Po zmontowaniu przyrządu i puszczeniu w ruch mieszadła czekano 10 minut na przejście okresu inkubacyjnego, poczem co kilka minut odczytywano objętość *w* gazu w biurecie. Spółczynnik szybkości *K* obliczano według równania skróconego:

$$K = \frac{w_2 - w_1}{P(t_2 - t_1)}$$

oznaczającego ilość cm³ wodoru, jaka się wydzieliła w ciągu 1 minuty przez 1 cm² walca. Użyliśmy tego równania zamiast poprzedniego logarytmicznego, gdyż całkowita objętość wodoru z 400 cm³ 0,1 n HCl wyniosłaby około 500 cm³, byłaby więc przeszło 10 razy większa od tej, jaka się wytwarza podczas pojedynczego pomiaru (ok. 30 cm³).

T a b l i c a 11.

Porównanie wyników z zatruciem się cynku przez HCN.
Kwas 0,1 n HCl.

Stężenie cyjanku potasu w norm.	<i>K</i>	spadek <i>K</i> w %
0	0,073	—
0,001	0,030	58,9
0,005	0,030	58,9
0,01	0,027	63,0
0	0,073	—
0	0,074	—
0,0005	0,050	28,6
0,001	0,026	63,3
0,005	0,024	65,8
0,01	0,023	67,0
0	0,067	—
0	0,080	—
0,0005	0,052	32,5
0,001	0,029	62,3
0,005	0,028	62,8
0,01	0,028	62,8
0	0,075	—

Wpływ cyjanku potasu. Wykonano 3 serie pomiarów według metody B, dodając KCN do kwasu. Użyto trzech walczy o powierzchniach $P=25,57$; $19,47$ i $26,29$ cm². Objętość kwasu: 400 cm³ 0,1 n HCl. W każdym pomiarze końcowym, a więc w czystym kwasie bez trucziny, walec przebywał dłuższy czas w kwasie, nim zaczęto pomiar, a to celem usunięcia resztek zatrucia. Porównanie wyników znajdujemy w tabl. 11.

Z danych tych okazuje się, że, 1) cynk bardzo silnie zatrzuwa się przez cyjanowodor; już stężenie 0,0005 n HCN obniża szybkość prawie o 30%, 2) zatrucie to zdąży do najwyższości, obejmującej ok. $\frac{2}{3}$ powierzchni walca; stosując to samo obliczenie, co dla marmuru (p. wyżej), otrzymalibyśmy, że w 400 cm³ 0,001 n KCN tylko 0,000055 część wszystkich cząsteczek HCN zasorbowana byłaby przez powierzchnię cynku.

Wpływ arseniku. Już M. Centnerszwer¹⁾ zauważył przyspieszający wpływ arsenu na proces rozpuszczania się niektórych metali, np. cynku. Doświadczenia nasze potwierdziły to w zupełności. Wzięto dwa świeże walce cynkowe o powierzchniach: 16,6 i 25,6 cm². Arsenik dodawano do 0,1 n HCl. Objętość kwasu: 400 cm³. Po skończonym doświadczeniu z dodatkiem arseniku kwas czuć było wyraźnie arsenowodem, który częściowo utleniał się po zetknięciu z powietrzem i dawał czarny nalot arsenu na ściankach kolby. Porównanie wyników znajdujemy w poniższej tablicy 12.

T a b l i c a 12.

Porównanie wyników z wpływu arseniku na cynk.
Kwas 0,1 n HCl.

Stężenie arseniku w norm.	K	wzrost K w %
0	0,066	—
0,002	0,091	33,3
0,005	0,089	30,3
0	0,071	—
0	0,071	—
0,002	0,090	26,8
0,005	0,090	26,8
0	0,071	—

¹⁾ M. Centnerszwer i M. Straumanis. Mitteil. Phys. Chem. Lab. Riga 1926.

Stąd wypływają wnioski.

1. Arsenik nie tylko nie truje cynku, lecz przyspiesza szybkość jego rozpuszczania się w kwasie.

2. Wzrost ten dochodzi szybko do najwyższości, ok. 30%, poczem już nie wzrasta od dalszego dodatku arseniku.

Wpływ siarkowodoru. Według G. Brediga¹⁾ i jego współpracowników siarkowodorów okazał się silną trucizną na platynę. Zdawałoby się, że w taki sam sposób powinien działać i na cynk. Całkiem nieoczekiwanie, wyniki pomiarów doprowadziły do wręcz przeciwnego wniosku, jak to spostrzegamy na zestawieniu w tabl. 13. Użyto dwóch walców cynkowych o powierzchniach 16,59 i 25,6 cm². Roztwór siarkowodoru o znanej mocy dodawano do mocniejszego kwasu solnego, aby ostatecznie otrzymać 0,1 n HCl. Metoda postępowania B pozostała ta sama, co przedtem. Objętość kwasu 400 cm³.

T a b l i c a 13.

Wpływ siarkowodoru na cynk. Kwas: 0,1 n HCl.

Stężenie siarkowodoru w norm.	K	Wzrost K w %
0	0,071	—
0,001	0,075	7,1
0,002	0,082	17,1
0,004	0,082	17,1
0	0,069	—
0	0,071	—
0,001	0,077	8,5
0,002	0,082	15,5
0,004	0,085	19,7
0	0,071	—

Wyprowadzamy stąd wnioski, że;

1) siarkowodor przyspiesza szybkość rozpuszczania się cynku,

2) wzrost ten dochodzi do najwyższości ok. 20%,

3) po zatruciu następuje w czystym kwasie powrót do stanu normalnego.

Ciecz po ukończeniu pomiaru była zlekka mętnawa, zapewne od niewielkich ilości siarczku cynku. Gdzie tkwi przyczyna tak dziwnego wpływu siarkowodoru na cynk, — na to pytanie trudno narazie odpowiedzieć.

¹⁾ Loc. cit.

Wpływ jodu. Do kwasu solnego dolewano roztworu jodu w jodku potasu, biorąc je w stosunku 1J:2KJ. Użyto jednego walca cynkowego o powierzchni $P=26,29 \text{ cm}^2$. Objętość cieczy = 400 cm^3 , 0,1 n HCl. Wyniki pomiarów zestawione są w tabl. 14.

T a b l i c a 14.

Porównanie wyników nad wpływem jodu na rozpuszczalność cynku.
Kwas 0,1 n HCl.

Stężenie jodu w norm.	K	Wzrost K w %
0	0,079	—
0,00001	0,109	41,6
0,00003	0,129	67,5
0,00004	0,129	67,5
0,003	0,136	76,6
0	0,076	—

Wynika stąd, że:

1) jod przyspiesza reakcję rozpuszczania się cynku i to w stopniu niezwykle silnym; obecność 0,00001 norm. jodu zwiększa szybkość o przeszło 40%,

2) wzrost dochodzi do najwyższości, ok. 75%.

Aby się przekonać, czy obecność jodku potasu nie wpływa na wzrost szybkości, wykonano drugie doświadczenie, rozpuszczając jod w ilości 0,0004 norm. wprost w 0,1 n HCl. Spółczynnik K wzrósł o 76,6% czyli o tyleż, ile z dodatkiem KJ. Jodek potasu nie wywiera przeto żadnego wpływu.

Wpływ formaliny. Dodatek 2 cm^3 stężonego roztworu formaliny do 398 cm^3 kwasu solnego 0,1 n nie spowodował żadnej zmiany K. Formalina pozostaje bez wpływu na cynk.

Reasumując wyniki naszych doświadczeń, stwierdzić możemy, że: cyjanek potasu truje marmur, magnez i cynk w kwaśnych roztworach; najsilniej działa na cynk, słabiej na marmur, najslabiej na magnez;

arszenik zatrzuwa marmur i magnez, natomiast na cynk działa przyspieszająco; jest to tem dziwniejsze, że magnez i cynk, dwa metale silnie elektropozytywne i stojące obok siebie w układzie naturalnym, tak odmiennie się zachowują;

siarkowódór truje magnez, natomiast przyspiesza reakcję rozpuszczania się cynku; i znów występuje sprzeczność w zachowaniu się obu metali;

jod przyspiesza rozpuszczanie się cynku;

formalina pozostaje bez wpływu na cynk.

Z całości tych wyników trudno osądzić, gdzie się ma do czynienia tylko z sorbcją dodanego ciała przez powierzchnię fazy stałej, a gdzie znów z reakcją chemiczną między niemi. Być może, iż oba te czynniki występują równorzędnie, a obok nich zjawia się również wpływ ujemny lub dodatni „trucizn“ na domieszki w metalach, powodując osłabienie lub wzmocnienie ich katalitycznej działalności.

Jedno, co nie ulega wątpliwości, jest to, że nietylko metale czule są na wpływy ciał obcych podczas np. rozpuszczania się, lecz odnosi się to również dobrze i do innych rodzajów powierzchni na granicy fazy ciekłej. Daje się stąd wyprowadzić wniosek ogólny, że wszystkie reakcje w układach niejednorodnych mogą ulegać zatruciu przez dodatek ciał obcych.

Warszawa. Uniwersytet.
Zakład Chemji Nieorganicznej.

Zusammenfassung.

Die Autoren haben die „Vergiftung“ der drei Reaktionen, nämlich die Auflösung des Marmors, des Magnesiums und des technischen Zinks in 0,1 norm. HCl, kinetisch untersucht; als Gifte wurden: KCN, As₂O₃, H₂S, J₂ und Formalin verwendet. Die Resultate können in folgender Form zusammengefasst werden.

Marmor. Cyankalium wirkt giftig schon in 0,0001 norm. Lösung ein; die Erniedrigung der Lösungsgeschwindigkeit geht bis zu einem Maximum von etwa 32% in 0,002 norm. KCN herunter und ändert sich nicht bei weiterem Steigen der KCN-Konzentration. Arsenik wirkt ebenso vergiftend mit einem Maximum von cca 12%.

Magnesium. Von Cyankalium wird die Mg-Platte erst bei 0,002 norm. KCN vergiftet und verliert ihre Aktivität bis auf 11%. Fast gleich stark wirkt Arsenik. Schwefelwasserstoff beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit am stärksten; die maximale Vergiftung beträgt etwa 22%.

Technisches Zink. Cyankalium vergiftet das Zink ausserordentlich stark; schon bei einem Gehalte von 0,0005 norm. KCN sinkt Aktivität um 28,6%; bei weiterem Steigen der KCN-Konzentration erniedrigt sich die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks um ca 67% und ändert sich bei weiterem Zusatz von KCN nicht mehr. Dagegen erhöht Arsenik die Aktivität des Zinks um etwa 30%. Höchst interessant ist die Wirkung des Schwefelwasserstoffs; statt einer Erniedrigung bekamen die Autoren eine 17-prozentige Erhöhung der Lösungsgeschwindigkeit;

der Schwefelwasserstoff fungiert in diesem Falle nicht als „Gift“, sondern als positiver Katalisator. Ganz dieselbe Wirkung übt Jod aus, welches die Aktivität der Zinks um etwa 77% vergrößert. Formalin, sogar in grosser Konzentration (etwa 0,2%), bleibt gegen Zink inaktiv.

Die Autoren ziehen den allgemeinen Schluss das nicht nur metallische Oberflächen der Vergiftung unterliegen, sondern dass diese Eigenschaft bei allen heterogenen Reaktionen hervortritt.

Warschau.

Universität. Institut für anorg. Chemie.

J. ZAWADZKI i W. ŁUKASZEWICZ.

Nowa metoda oznaczania wolnego wapna (tlenku wapniowego).

Sur une méthode nouvelle pour déterminer la chaux libre.

(Otrzymano 24.II.31).

W pracach, prowadzonych od szeregu lat w naszym Zakładzie nad rozkładem siarczanu wapnia, dawał się odczuć brak dobrej metody oznaczania wolnego CaO, znajdującego się w mieszaninie z CaSO₄, oraz produktami jego rozkładu lub redukcji — CaS i CaSO₃. Możemy wprawdzie obliczyć ilość wolnego CaO z różnicy, w obliczeniach takich jednak sumują się zawsze błędy wszystkich oznaczeń bezpośrednich. Jeszcze ważniejsze jest zagadnienie oznaczania wolnego wapna w cemencie portlandzkim, klinkrze cementu i próbach, pobieranych z pieca do wypalania cementu. To też głównie ze względu na to ostatnie zagadnienie badacze cementu oddawna pracowali nad znalezieniem dobrej metody oznaczania wolnego CaO. W czasach ostatnich wiele pracowano nad metodą glicerynową¹⁾. Studja nasze nad tą metodą w jej najrozmaitszych odmianach wykazały cały szereg jej wad; zdecydowaliśmy się więc szukać metody nowej.

Metoda glicerynowa oparta jest na rozpuszczaniu CaO w glicerynie, której zastosowanie nastęrcza wiele trudności. Postanowiliśmy więc, pozostając przy zasadzie ekstrakcji CaO, zastosować inny rozpuszczalnik. Prof. Struszyński zwrócił uwagę naszą na fenol. Dokładne studja doprowadziły do opracowania poniżej podanego sposobu postępowania.

Obszerniejsze uwagi na temat metody fenolowej i glicerynowej, oraz nad zastosowaniem metody fenolowej do badania gotowych cementów, jak również procesu wypalania cementu portlandzkiego będą ogłoszone

¹⁾ Np. W. Lerch i R. H. Boquet, Ind. Eng. Chem. 18, 739 (1926). Szczegółowa literatura metody glicerynowej podana zostanie w innym miejscu.

w innym miejscu przez p. Konarzewskiego i jednego z nas (Łukaszewicza).

Odważa się 0,1 — 0,5 g substancji badanej (w drodze wyjątku, gdy zawartość CaO jest b. mała 1 g), wsypuje do kolby Erlenmeyera z szeroką szyjką, wlewa 25 cm³ mieszaniny chemicznie czystego fenolu z alkoholem absolutnym w stosunku 1:1 i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną na grzejce elektrycznej do temperatury wrzenia alkoholu. Chłodnicę zatyka się korkiem z rurką, wypełnioną wapnem sodowanym, aby uniemożliwić dostęp CO₂ z powietrza.

Po upływie 3 — 5 godzin odsąca się b. szybko od części nierozpuszczonych przez szklane sączi Schotta, przemywa trzykrotnie bezwodnym alkoholem, oddestylowuje z przesączu alkohol, rozcieńcza pozostałość wodą destylowaną i miareczkuje wobec metyloranżu 0,15 n kwasem solnym, nastawionym w ten sam sposób na tlenek wapnia.

Stwierdzono, że fenol, niezawierający tlenku wapnia, zabarwia się wobec metyloranżu na różowo po dodaniu pierwszej kropli kwasu solnego.

Pierwsze próby, w których odważano czysty, wyprażony CaO i rozpuszczano go w fenolu, zmieszonym z alkoholem, a następnie, po usunięciu alkoholu, miareczkowano roztwór wodny w sposób podany powyżej celem nastawienia miana, dały wyniki następujące.

Odważono CaO w g	1 cm ³ 0,15 n HCl odpowiadał g CaO
0,0275	0,00205
0,0348	0,00202
0,0568	0,00201
0,0944	0,00202
0,1476	0,00202
	średnio 0,00202

Widać więc, że niezależnie od ilości CaO, wziętej do nastawiania miana, zużywano 1 cm³ HCl na identyczną ilość CaO.

Następnie zapomocą metody powyższej próbowano badać CaSO₄, CaS, CaSO₃, CaCO₃ celem stwierdzenia, czy mieszanina alkoholu z fenolem nie działa na te substancje, to znaczy czy wapń w postaci fenolanu nie przechodzi do roztworu. (W próbkach CaS, które sporządzaliśmy były zwykle niewielkie ilości CaO (około 0,2%), wynikało to ze szczegółowej analizy preparatu. W tych przypadkach wprowadzaliśmy odpowiednią poprawkę). Wynik prób był ujemny.

Przystąpiliśmy wobec tego do sporządzenia mieszanek różnych soli, do których dodawaliśmy znaną ilość CaO, i stwierdzaliśmy, czy analiza metodą fenolową wykaże dokładnie ilość dodanego CaO. Tablica poniższa podaje szereg analiz tego typu.

	Odważono g	Znaleziono wolnego CaO g
1.	CaS 0,1 CaO 0,0168	0,0159
2.	CaS 0,1 CaSO ₄ 0,1 CaO 0,172	0,0176
3.	CaSO ₃ 0,1 CaO 0,0257	0,0246
4.	CaSO ₃ 0,1 CaO 0,0400	0,0388
5.	CaSO ₃ 0,3 CaO 0,0133	0,0135
6.	CaSO ₃ 0,1 CaO 0,0968	0,0961
7.	CaSO ₃ 0,2 CaO 0,0920	0,0908
8.	CaSO ₃ 0,05 CaO 0,0728	0,0721
9.	CaSO ₄ 0,1 CaS 0,1 CaSO ₃ 0,1 CaO 0,0368	0,0356

Widać stąd, że metoda fenolowa oznaczania wolnego CaO daje wyniki zadowalniające.

O zastosowaniu metody fenolowej do badania cementu będzie mowa, jak wspomniano powyżej, w innym miejscu. Tu podamy tylko kilka zestawień, stwierdzających, jak dobrze metoda ta daje się zastosować.

Trzy próby oznaczenia wolnego CaO w próbkach pewnego cementu dały:

1,25%, 1,15%, 1,20%, średnio 1,20%.

Do 3 próbek tego cementu, po 0,5 g każda, dodano różne ilości tlenu wapniowego. Otrzymano wyniki następujące:

Odważono CaO	Znaleziono CaO w mieszaninie:	Obliczono ilość dodaną z róż- nicy między rubryką drugą a 0,006 g, zawartemi w cemencie:
0,0219	0,0279	0,0219
0,0356	0,0418	0,0358
0,0204	0,0264	0,0204

Zgodność rubryki pierwszej z trzecią jest, jak widać, bardzo dobra. Wreszcie, w celu przekonania się, czy mieszanka fenolu z alkoholem nie rozkłada cementu, oznaczono ilość wolnego wapna w 3 różnych próbach, a następnie poddano pozostałość na sączku po raz wtóry działaniu mieszanki fenolu z alkoholem.

	po pierwszym rozpuszczeniu:	po drugim rozpuszczeniu:
Znaleziono	5.9%	0.03%
wolnego CaO	0.69%	0.05%
	1.15%	0.06%

Jak widać, mieszanka fenolu z alkoholem rozpuszcza tylko tlenek wapnia, natomiast nie przeprowadza do roztworu wapnia związanego na sole.

Streszczenie.

Opracowano nową metodę oznaczania wolnego CaO w mieszaninach związków wapniowych, a w szczególności w cemencie portlandzkim. Metodę tę oparto na rozpuszczaniu się CaO w mieszaninie fenolu z alkoholem. Roztwór po oddestylowaniu alkoholu i rozcieńczeniu wodą miareczkuje się kwasem solnym wobec metylowania.

Na zakończenie dziękujemy prof. Struszyńskiemu, za ceną wskazówkę, jakiej nam udzielił, radząc wypróbować działanie fenolu na wolne wapno.

Zakład Technologji Chemicznej Nieorganicznej
Politechniki Warszawskiej
Laboratorium do badania cementu
z fundacji Imienia Braci Eigerów.

Zusammenfassung.

Es wurde ein Verfahren ausgearbeitet freien Kalk in Mischungen von Calciumverbindungen, sowohl wie in Portlandzement zu bestimmen. Der freie Kalk wird mit einer Phenol-Alkohol-Mischung extrahiert, das Extract vom Ungelösten abfiltriert, die Lösung nach Abdestillieren des Alkohols mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure unter Verwendung von Methylorange titriert. Genaue Vorschriften für die Ausführung des Verfahrens werden angegeben.

Warszawa,
Technische Hochschule.

J. ZAWADZKI i T. BĄDZYŃSKI.

Kinetyka rozkładu tlenku azotu wobec platyny.

Cinétique de la décomposition de NO en présence de platine.

(Otrzymano 24.II.31).

Pierwsze pomiary kinetyczne rozkładu NO prowadził Jellinek¹⁾; stosował on metodę przepływową. Rozkład prowadził w gruszcze lub rurce włoskowatej porcelanowej lub platynowej. Zastosowanie aparatury porcelanowej miało na celu wyeliminowanie o ile możliwości wpływów kontaktu. Jellinek próbował obliczyć wyniki swych pomiarów według zwykłych wzorów, wyprowadzonych dla reakcyj w układzie jednorodnym. Doszedł do wniosku, że reakcja w naczyniu porcelanowym przebiega według wzoru dla reakcyj dwucząsteczkowych, w naczyniu platynowym—dla jednocząsteczkowych. Dobrej zgodności obliczanych stałych nie uzyskał: porcelana przyspiesza bądź co bądź nieco przebieg procesu; w zetknięciu z platyną reakcję, jak dziś wiemy, hamuje tlen; wzory stosowane przez Jellinka nie mogły zatem dać zgodnych wyników.

Hinshelwood i Green²⁾ prowadzili pomiary rozkładu NO wobec drutu platynowego metodą statyczną; stwierdzili wpływ hamujący tlenu. Można, jak to zauważył Schwab³⁾, ująć wyniki ich pomiarów we wzorze

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k(a-x)}{x}$$

Stała k w temp. 1403° waha się między 154 i 173, nie wykazując kierunku.

Dalsze pomiary rozkładu wobec platyny i Fe₂O₃, wykonane metodą przepływową, znajdujemy w pracy Shun-Ichi-Uchida⁴⁾.

¹⁾ Z. anorg. Ch. 49, 229 (1906).

²⁾ J. chem. Soc. 1709 (1926).

³⁾ Erg. der Exact. Naturwis. 7, 296 (1928).

⁴⁾ Centralbl. 1929 II, 211.

Pomiary jakościowe rozkładu NO prowadził jeden z nas już poprzednio w związku z pracami nad utlenianiem amonjaku¹⁾, oraz nad otrzymywaniem NH_3 z NO i H_2 wobec platyny²⁾.

Doświadczenia obecne miały charakter ilościowy; miały one między innymi na celu bliższe zbadanie wpływu rozkładu NO na wydajność reakcji utleniania amonjaku na kwas azotowy.

W doświadczeniach naszych stosowaliśmy metodę przepływową. Otrzymywano tlenek azotu, działając na mieszaninę KNO_2 i $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ stężonym kwasem octowym. Produkt otrzymany zawierał około 97% NO, resztę stanowił azot. Kontaktem była siatka platynowa (3000 oczek na cm^2) o znacznej powierzchni. Ilość przepuszczonego gazu mierzono zapomocą przepływomierza. Oznaczano szybkość przepływu gazu i obliczano czas zetknięcia gazów z kontaktem w sposób podany poprzednio³⁾.

Aparat kontaktowy składał się z 2 zlutowanych ze sobą rur kwarcowych, z których jedna była wsunięta koncentrycznie w drugą. Na końcu rury wewnętrznej była umocowana na kaolinie siatka platynowa, część jej nieczynna była zasmarowana kaolinem. Rury kwarcowe były zaopatrzone w grzejkę z drutu chromoniklowego na azbeście. Po obu stronach siatki w odległości 2 mm umieszczano rurki pyrometryczne. Wskazówki obu pyrometrów nie różniły się prawie wcale, to też można było przyjąć, że mierzymy istotną temperaturę reakcji. Uprzednio przekonano się, że kwarc i kaolin w temperaturach, w których pracowano, nie rozkładają NO.

Gaz, prowadzony do aparatu kontaktowego, analizowano, oznaczając w nim NO drogą absorpcji w FeSO_4 w biurecie Buntego. Gaz po kontakcie szedł przez kran trójdrożny do płóczek absorbcyjnych ze stężonym H_2SO_4 , niepochlónięty NO prowadzono do cylindra odwróconego, zanurzonego w stężonym roztworze NaCl .

Powietrze z rurek łączących odbieralnik i z odbieralnika wypierano uprzednio zapomocą CO_2 , tak samo przepuszczano CO_2 przez odbieralnik po doświadczeniu, wreszcie wypierano CO_2 powietrzem. Analizę zawartości płóczek absorbcyjnych prowadzono zapomocą nitrometru. Ponieważ każdy atom tlenu, otrzymany z rozkładu NO na kontakcie utlenia cząsteczkę NO na NO_2 ; NO_2 zaś z NO i H_2SO_4 daje kwas nitrozylosiarkowy, znajdujemy więc w nitrometrze ilość NO dwa razy większą od ilości rozłożonej.

Wstępne doświadczenia stwierdziły, że platyna początkowo bardzo słabo przyśpiesza rozkład NO, brunatne dymy, świadczące o rozkładzie zaczęły występować w produktach gazowych reakcji dopiero po kilku godzinach przepuszczania NO przez kontakt w temp. 850° . Jest to zjawisko dobrze znane z doświadczeń nad utlenianiem NH_3 . I tam utlenianie za-

¹⁾ Roczniki Chemji 2, 180 (1922).

²⁾ Doświadczenia E. S z c z u k i dotyczącezas nieogłoszone.

³⁾ Roczniki Chemji 6, 825 (1926).

czyna się nie odrazu, brunatne dymy, świadczące o powstawaniu NO, jako produktu utleniania, występują dopiero po pewnym czasie. Jednocześnie ze wzrostem aktywności kontaktu zmienia się struktura kontaktu, gładka początkowo powierzchnia siatki staje się, jak to widać z fotografii podanych przez jednego z nas wspólnie z Lichtenstajnową¹⁾, chropowatą i gąbczastą. Kontakt podlega najwidoczniej przekształceniom, które powodują zwiększenie jego sprawności.

Tem przekształceniem kontaktu w pierwszym okresie jego pracy tłumaczyć musimy zjawiska jeszcze ciekawsze, niż wspomniany powyżej wzrost sprawności kontaktu, a mianowicie występowanie wydajności wyższych, niż odpowiadające stanowi równowagi termodynamicznej.

Już Haber wspomina, że prowadząc mieszaninę azotu z wodorem przez kontakt świeży, znajdował więcej amonjaku, niż to odpowiadało wydajnościom, obliczonym teoretycznie; w miarę trwania doświadczenia zawartość amonjaku w produktach reakcji zmniejszała się i dochodziła do ilości, odpowiadającej równowadze reakcji w danej temperaturze.

Z okazji doświadczeń nad utlenianiem amonjaku wobec Fe_2O_3 współpracowniczka naszego zakładu p. Kasprzakówna wykonała kilka prób syntezy amonjaku wobec takiego samego kontaktu, jaki poprzednio był używany do utleniania NH_3 . Stwierdziła ona powstawanie NH_3 z mieszaniny azotu i wodoru, przepuszczanej przez kontakt pod ciśnieniem atmosferycznym w temp. 500° z wydajnością kilkakrotnie większą, niż to odpowiada stanowi równowagi. Doświadczenia p. Kasprzakówny prowadził dalej p. Franck i, stosując kontakty z żelaza + Al_2O_3 + K_2O i znalazł to samo zjawisko przy próbach syntezy pod ciśnieniem od 1 — 50 atmosfer. W miarę „starzenia” się, względnie „dojrzewania” kontaktu wydajność NH_3 zmniejsza się i coraz bardziej zbliża do teoretycznej.

Obserwacje te skłoniły nas do bliższego zbadania działania kontaktu platynowego, używanego do rozkładu NO w pierwszym okresie jego pracy. Właściwe pomiary rozpoczęto dopiero z chwilą, gdy w produktach gazowych reakcji stwierdzono powstawanie brunatnych dymów.

Okazało się, że szybkość rozkładu stale wzrasta, każde kolejne doświadczenie, prowadzone w tych samych warunkach temperatury i czasu zetknięcia NO z kontaktem, dawało większy procent rozkładu NO, niż poprzednie. Wyniki czterech pierwszych pomiarów były następujące:

Szybkość przepływu litr/godz.	czas zetknięcia (w sek.) (t)	% rozłożonego NO (x)
0.520	0.0147	4.01
0.527	0.0145	5.50
0.555	0.01375	6.62
0.549	0.0139	7.32

¹⁾ Roczniki Chemji 6, 825 (1926)

Widać więc, że procent rozłożonego NO stale wzrasta i to dość znacznie, szybkość reakcji w doświadczeniu czwartym była blisko dwa razy większa, niż w doświadczeniu pierwszym. W doświadczeniach następnych wzrost szybkości reakcji prawie ustał. Cztery następne pomiary, wykonane z szybkością przepływu 0,562 l/g, (czas zetknięcia 0,0136) dały wyniki następujące:

% rozkładu: 7,27; 7,39; 7,47; 7,43.

Wzrost widzimy już bardzo niewielki; nastąpiła jak gdyby stabilizacja; spróbowaliśmy wobec tego wykonać szereg doświadczeń z różną szybkością przepływu i obliczyć stałą szybkości reakcji.

Już Green i Hinshelwood¹⁾ stwierdzili, że reakcja jest hamowana przez powstający tlen, szybkość reakcji w ich doświadczeniach można według Schwaba obliczyć według wzoru

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1(a-x)}{x} \dots \dots \dots (1)$$

wyprowadzonego dla reakcyj rozkładu (substrat — jeden gaz), hamowanych przez jeden z produktów (przez tlen), przyczem adsorbcja gazu hamującego jest tak duża, że wolna od tego gazu, a więc dostępna dla substratu reakcji (NO) powierzchnia jest b. mała i może być uważana za odwrotnie proporcjonalną do ciśnienia gazu hamującego²⁾.

Wzór (1) jest przypadkiem szczególnym wzoru ogólnego

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_2(a-x)}{1+bx} \dots \dots \dots (2)$$

wyprowadzonego na podstawie teorii Langmuira dla reakcyj rozkładu gazu, hamowanych przez jeden z produktów reakcji, słusznym wtedy, gdy b (spółczynnik adsorbcji gazu hamującego) osiąga wartość b . wielką w porównaniu do 1.

Możemy mianowicie wtedy napisać

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k(a-x)}{bx}$$

i podstawiając nową stałą $\frac{k}{b} = k_1$ otrzymujemy wzór (1).

Po całkowaniu otrzymujemy dla wzoru (1)

$$k_1 = \frac{a}{t} \left(\ln \frac{a}{a-x} - \frac{x}{a} \right),$$

dla wzoru (2), gdzie gaz hamujący zajmuje znaczną, ale nie prawie całą powierzchnię kontaktu

$$k_2 = \frac{1+ab}{t} \ln \frac{a}{a-x} - \frac{bx}{t}$$

¹⁾ loc cit.

²⁾ Hinshelwood. Reaktionskinetik Gasförmiger Systeme, Leipzig (1928) 142.

Wprowadzamy według Hinshelwoda

$$\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = k_m$$

$$\frac{x}{t} = v$$

stwierdzamy, że:

$$v = \left(a + \frac{1}{b} \right) k_m - \frac{k_2}{b}$$

Postępując dalej wskazaną przez Hinshelwoda metodą, odkładamy na wykresie wartości v na osi odciętych, wartości k_m — na osi rzędnych. Krzywa otrzymana jest prostą, przecinającą oś v w odległości — $\frac{k_2}{b}$; $a + \frac{1}{b}$ wyznacza kąt pomiędzy krzywą, a osią v .

W pomiarach naszych braliśmy $a=100$, to znaczy przerachowywaliśmy odpowiednio pomiary, w których % NO w gazach wyjściowych wynosił w różnych doświadczeniach 95,8 — 97,3.

Jak wspomnieliśmy powyżej, w pierwszych doświadczeniach naszych procent rozkładu x w stałej temp. 850° i przy stałym czasie zetknięcia wzrastał od doświadczenia do doświadczenia; po pewnym czasie nastąpiła pewna stabilizacja. Wykonaliśmy wtedy po 2 — 4 pomiarów w temp. 850° dla sześciu różnych szybkości przepływu. Wyniki tych pomiarów zestawiliśmy w tablicy dla serji I. Dla doświadczeń wykonanych w jednakowych warunkach braliśmy średnią. Tak np. dla czasu zetknięcia 0,00133 sek. x w czterech doświadczeniach wynosiło 2,36, 2,23, 2,32, 2,33, średnio 2,31 %.

Serja I			Temp. 850°			Serja VI		
t	x	k_1	t	x	k_1	t	x	k_1
0,0136	7,43	21,3						
0,0075	5,52	21,3	0,00753	7,35	37,6			
0,0036	3,98	22,5	0,00357	4,79	33,3			
0,0018	2,675	20,6	0,00196	3,23	27,3			
0,00133	2,31	20,3	0,00182	2,38	22,0			
0,00095	1,77	17,9	0,00098	1,88	18,4			
Serja II			Temp. 880°					
t	x	k_1	v	k_m	$a + \frac{1}{b}$			
0,0129	10,25	43,8	794,6	8,38	100,7			
0,00721	7,66	42,9	1062	11,05	100,7			
0,00362	5,38	42,8	1488	15,29	100,6			
0,00268	4,31	35,5	1610	16,44	100,9			
0,00187	3,52	33,7	1832	19,16	100,8			
					100,74			

$$b = 1,35$$

$$\frac{k_2}{b} = 50$$

$$k_2 = 67,5$$

Serja III Temp. 920°.

t	x	v	k_m	$a + \frac{1}{b}$
0,0124	13,8	1113	11,98	103,6
0,00732	10,2	1393	14,70	103,6
0,00356	6,83	1925	19,88	103,4
0,0026	5,50	2115	21,75	103,4
0,00194	4,37	2250	23,00	103,4
				<u>103,49</u>

$$b = 0,287 \quad \frac{k_2}{b} = 130 \quad k_2 = 37,3$$

Serja IV (950°).

t	x	v	k_m	$a + \frac{1}{b}$
0,0129	15,7	1217	13,24	104,3
0,0075	11,6	1546	16,41	104,3
0,00352	7,54	2142	22,27	103,6
0,00262	6,08	2321	23,94	103,9
0,00195	4,95	2538	26,03	103,9
0,00136	3,68	2706	27,56	104,2
0,000978	2,91	2975	30,20	104,0
				<u>104,0</u>

$$b = 0,250 \quad \frac{k_2}{b} = 165 \quad k_2 = 41,25$$

Serja V (820°).

t	x	k_1	v	k_m	$a + \frac{1}{b}$
0,00725	6,12	27,0	844	8,71	102,4
0,00367	3,87	21,0	1054	10,75	102,5
0,0019	2,63	17,7	1384	14,02	102,5
0,00126	1,98	16,7	1572	15,88	102,1
0,000972	1,53	13,4	1578	15,87	102,5
					<u>102,4</u>

$$b = 0,416 \quad \frac{k_2}{b} = 48 \quad k_2 = 19,97$$

Serja VI (850°),

t	x	k_1	v	k_m	$a + \frac{1}{b}$
0,00753	7,35	37,6	976	10,14	103,1
0,00357	4,79	33,3	1339	13,75	102,5
0,00196	3,23	27,3	1648	16,75	102,6
0,00132	2,38	22,0	1803	18,25	102,7
0,00098	1,88	18,4	1908	19,36	$\frac{102,6}{102,7}$

$b = 0,370$

$\frac{k_2}{b} = 70$

$k_2 = 25,9$

Serja VII (880°),

t	x	v	k_m	$a + \frac{1}{b}$
0,0137	12,7	927	9,91	103,6
0,00731	8,62	1179	12,33	103,7
0,00352	5,70	1617	16,67	103,0
0,00192	3,78 ^f	1969	20,06	103,1
0,00127	2,81	2213	22,45	103,0
0,00098	2,19	2235	22,60	$\frac{103,3}{103,28}$

$b = 0,305$

$\frac{k_2}{b} = 100$

$k_2 = 30,5$

Serja VIII (920°),

t	x	v	k_m	$a + \frac{1}{b}$
0,0122	14,1	1156	12,46	103,7
0,0734	10,3	1403	14,81	103,9
0,0356	6,9	1948	20,08	103,8
0,0260	5,5	2115	21,75	103,5
0,0191	4,32	2262	23,12	103,7
0,0141	3,50	2482	25,26	103,7
0,0972	2,74	2818	28,62	$\frac{103,6}{103,7}$

$b = 0,270$

$\frac{k_2}{b} = 136$

$k_2 = 36,7$

Jak widać z tablicy pomiarów serji I otrzymujemy wartość stałą k_1 , t. j. przeliczając wyniki według wzoru (1) (przypadek I 2b klasyfikacji Schwaba¹⁾). Znaczący to, że hamujące działanie tlenu jest tu bardzo silne, gaz hamujący pokrywa całą prawie powierzchnię, stała b jest bardzo wielka. Znać jednakowoż pewien bardzo niewielki spadek k_1 w kolejno wykonywanych pomiarach, wartość k_1 dla najmniejszego czasu zetknięcia 0,00095 odbiega już wyraźnie od wartości poprzednich; kontakt najwidoczniej jeszcze się zmienia, szybkość rozkładu wzrasta. Pomimo to wzór (1) obowiązuje niewątpliwie, liczyć według wzoru (2) pomiarów serji I z wyjątkiem ostatniego wcale nie można, ponieważ krzywa na wykresie k_m i v przechodzi przez punkt zerowy osi v . Oznacza to, że stała b wzoru (2) jest bardzo wielka, że więc wzór (2) przechodzi w (1).

Następne serje doświadczeń wykazują, że w miarę pracy z coraz starszym kontaktem szybkość rozkładu wzrasta, choć powoli w dalszym ciągu. Widać to np. bardzo dobrze z zestawienia serji I z serją VI, podobnie serji II z VII, a nawet, choć już najmniej, III z VIII.

Im późniejsze w kolejności wykonania doświadczenie, tem wyraźniej zaznacza się stabilizacja stosunków; kontakt ostatecznie dojrzewa.

Począwszy od serji II nie możemy już stosować wzoru (1), natomiast otrzymujemy wyniki zgodne, licząc według wzoru (2) (przypadek I 2a klasyfikacji Schwaba¹⁾). Charakterystyczne pod tym względem jest np. zestawienie serji I z serją VI, wykonaną w tej samej temperaturze.

Wartość b zmniejsza się stale w miarę „dojrzewania“ kontaktu, potem zmniejsza się wraz z temperaturą. W serji I b jest jak gdyby nieskończenie wielkie (obowiązuje wzór 1), potem systematycznie się zmniejsza, dążąc do wartości stałej w określonej temperaturze. Serja III daje $b = 0,287$, serja VIII $b = 0,270$, różnica, jak widzimy, niewielka; natomiast serja II daje $b = 1,35$, serja zaś VII $b = 0,305$; widać tu jeszcze bardzo znaczny spadek.

Wpływ temperatury jest niewielki, tak np. przy czasie zetknięcia 0,0097 sek. x w temp. $820^\circ = 1,53$, w temp. $950^\circ = 2,91$. Dojrzewanie kontaktu polega nie tylko na ogólnym zwiększaniu jego powierzchni czynnej, lecz również na zwiększaniu się specyficznych „miejszc czynnych“ (według Taylora) dla NO w porównaniu z „miejszcami czynnymi“ dla tlenu. Podobne zjawiska obserwowaliśmy, badając rozkład NH_3 na drucie żelaznym.

Celem upewnienia się, czy rachunki prowadzone na podstawie założenia, że czynnikiem hamującym reakcję jest tlen, są słuszne, wykonaliśmy kilka pomiarów, w których dodawano tlenu do substratu reakcji. Dolutowano mianowicie do aparatury kontaktowej rurkę kwarcową, do której przez przepływomierz dopuszczano tlen; tlen mieszał się z NO

¹⁾ Erg. der exact. Wissensch. 7, 294 (1928).

w części gorącej aparatury, by uniknąć tworzenia się NO_2 przed kontaktem.

Ażeby obliczyć, na podstawie analizy płynu z płóczek absorbcyjnych, ilość rozłożonego NO, trzeba było od ilości NO_2 powstałego po kontakcie wskutek utlenienia całkowitą ilością tlenu, jaki w gazach po kontakcie się znajdował, odjąć ilość, odpowiadającą utlenieniu NO przez tlen dodany do substratu reakcji. Wobec małego stopnia rozkładu ilość NO_2 z tlenu dodanego była większa, niż ilość NO_2 z tlenu, stanowiącego produkt rozkładu NO. W tych warunkach błąd w obliczeniu musiał być bardzo duży, wobec tego nie próbujemy przeliczać wyników tych pomiarów, które będą powtórzone w warunkach korzystniejszych, a zadowolniamy się stwierdzeniem, że wskutek dodania tlenu do substratu reakcji szybkość reakcji znacznie się zmniejszyła.

Poniżej podajemy wyniki trzech wykonanych doświadczeń.

	I		II		III	
	przed kontaktem	po kontakcie	przed kontaktem	po kontakcie	przed kontaktem	po kontakcie
NO	84.5	83.0	90.4	88.2	89.3	86.3
N_2	3.2	3.95	3.1	4.24	3.05	4.62
O_2	12.3	13.05	6.5	7.56	7.65	9.08
t	0.0021		0.00147		0.00248	
x	1.78%		2.47%		3.36%	
x_1	powyżej 5%		około 4%		około 5%	

x_1 oznacza procent rozkładu w tej samej temperaturze i przy tym samym czasie zetknięcia, lecz bez dodatku tlenu do NO przed kontaktem.

Przystępując do pracy niniejszej mieliśmy między innymi zamiar wyjaśnić wpływ rozkładu NO na wydajność reakcji utleniania amonjaku wobec platyny w temperaturach wysokich.

Sądząc z otrzymanych wyników, możnaby uważać, że rozkład NO nie tylko nie jest wyłączną, ale nawet główną przyczyną zmniejszania się wydajności przy dłuższych czasach zetknięcia gazów z kontaktem. Wniosek taki byłby jednak przedwczesny. Badania p. Żeromskiego nad utlenianiem amonjaku, w których mierzono nie tylko temperaturę gazów przed i po kontakcie zapomocą pyrometru elektrycznego, lecz również temperaturę siatki metodą optyczną, stwierdziły, że temp. siatki, a więc i temp. reakcji jest znacznie wyższa, niż to wynikało z pomiarów sposobem przez wszystkich dotychczasowych badaczy stosowanym. W tych warunkach musimy uznać sprawę za otwartą i pozostawić rozstrzygnięcie będącym w toku doświadczeniom zarówno nad rozkładem NO w temperaturach wyższych, niż studjowane przez nas, jak również bezpośrednim badaniom

reakcji utleniania, w których pomiar temperatury przeprowadzono ściślej, niż to zostało uskutecznione we wszystkich dotychczasowych pracach naszych, zarówno jak w pracach i innych autorów.

S t r e s z c z e n i e .

Szybkość rozkładu NO na kontakcie platynowym, mierzona w jednakowych warunkach temperatury i czasu zetknięcia z kontaktem początkowo bardzo znacznie wzrasta; dopiero po kilku dniach pracy kontaktu otrzymujemy w dwóch kolejno wykonanych doświadczeniach wyniki zgodne. Aktywność kontaktu świeżego wzrasta zatem początkowo b. silnie, później wzrost słabnie i wreszcie ustaje, kontakt „dojrzewa“.

Próby przeliczenia wyników pomiarów wykazały, że z chwilą osiągnięcia pewnej, choć nie ostatecznej stabilizacji, otrzymaliśmy dla kilkunastu kolejnych doświadczeń, wykonanych przy różnym czasie zetknięcia z kontaktem wyniki zgodne z wzorem (1), wyprowadzonym dla reakcji, bardzo silnie hamowanej przez jeden z jej produktów (tlen).

Aktywność kontaktu wzrasta jednak, choć powoli dalej; do obliczania szybkości reakcji w pomiarach następnych trzeba było zastosować już wzór inny (2), bardziej skomplikowany.

Jak widać z zestawienia wyników poszczególnych doświadczeń, jedną z przyczyn zwiększania się aktywności kontaktu w miarę jego dojrzewania jest zmniejszanie się wartości b , a zatem zmniejszanie się hamującego działania tlenu.

Wyniki pomiarów rozkładu NO wobec siatki platynowej nie dają ostatecznej odpowiedzi na pytanie co do wpływu rozkładu NO na wydajność reakcji utleniania amonjaku, ponieważ jak stwierdziły doświadczenia Żeromskiego, temperatury, mierzone przez różnych autorów za pomocą pyrometru elektrycznego, są o wiele niższe od temperatury siatki platynowej (mierzonej optycznie), a więc od faktycznej temperatury reakcji. Sprawa ta wymaga zatem studjów dalszych.

Zakład Technologji Chemicznej Nieorganicznej
Politechniki Warszawskiej.

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

Die Zersetzungsgeschwindigkeit von NO am Platinnetzkontakt wurde mit der Strömungsmethode gemessen.

Die Aktivität des Kontakts wächst anfangs sehr stark, so dass nach einander ausgeführte Versuche immer grössere Zersetzung zeigen.

Erst nach einigen Tagen findet man bei gleicher Temperatur und Berührungzeit übereinstimmende Werte.

Es zeigte sich dann, dass die Ergebnisse von etwa 15 nach einander ausgeführten Versuchen ganz gut nach der Formel

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1(a-x)}{x},$$

welche für starke Hemmung durch ein Reaktionsprodukt (Sauerstoff) gilt, berechnet werden konnten.

Trotzdem wurde ein weiteres, wenn auch sehr schwaches und vom Versuch zu Versuch kaum merkbares Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet.

Die darauf folgenden Versuche musste man schon nach der mehr komplizierten Formel

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_2(a-x)}{1+bx}.$$

berechnen, wobei b mit der Arbeitsdauer des Kontaktes bei gleichen Bedingungen allmählich fällt um endlich einen Grenzwert zu erreichen. Ausserdem wurde das Wachsen von b mit fallender Temperatur beobachtet.

Das „Reifwerden“ des Kontakts hängt somit im Falle der Zersetzung von NO am Pt unter anderem auch eng mit der Abnahme der hemmenden Sauerstoffwirkung zusammen.

Das „Aktiver werden“ des Kontakts mit der Arbeitsdauer wurde auch bei der NH_3 Zersetzung am Eisen beobachtet; diese Erscheinung steht wohl mit der oft beobachteten Gleichgewichtsverschiebung an neuen Kontakten in engem Zusammenhang.

Eine Diskussion über den Einfluss der NO Zersetzung auf die Ausbeute der Ammoniakoxydation wurde vorläufig unterlassen, da nach den von Żeromski ausgeführten Versuchen, alle oder fast alle bisherige Arbeiten über NH_3 Oxydation, die sich eines elektrischen Pyrometers bedienen, viel zu niedrige Reaktionstemperaturen angeben. Diese Frage muss somit weiter studiert werden.

Warszawa,
Technische Hochschule.

K. DZIEWOŃSKI i J. MOSZEW.

Studja syntetyczno-konstytucyjne w grupie naftalenu.

I. Nowe węglowodory i ketony, pochodne l-fenylo-naftyloketanu (l-benzylonaftalenu) i l-fenylo-naftyloketonu (l-benzoylo-naftalenu).

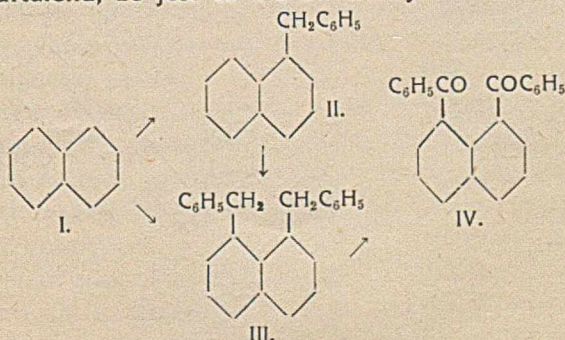
Etudes de synthèse et de constitution dans le groupe du naphtalène.

Współpracownicy:

J. Auerbach, St. Lepiankiewicz i L. Sucheni.

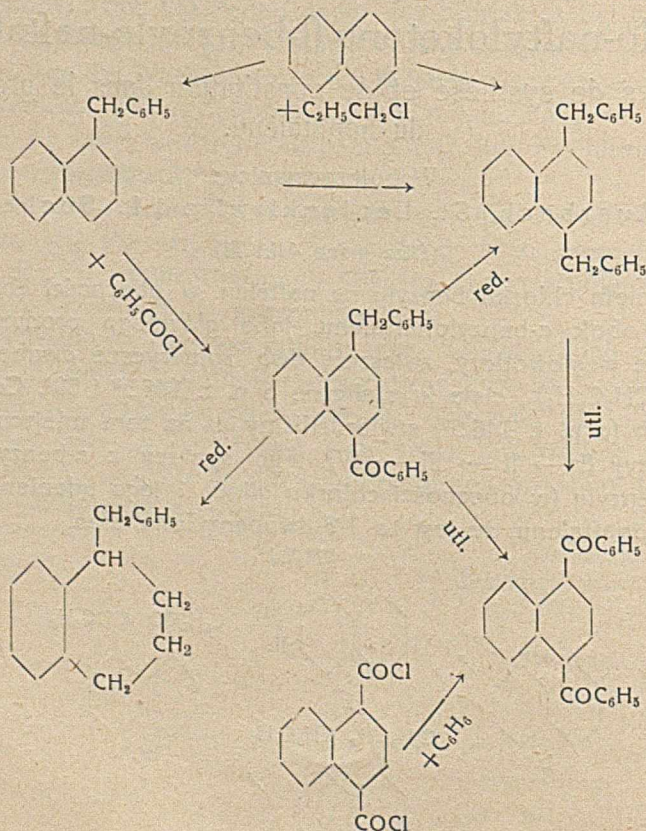
(Otrzymano 4.II.1931).

Działaniem chlorku benzylu na naftalen w obecności chlorku glinu tworzą się obok α -benzylonaftalenu, jako głównego produktu reakcji, również inne węglowodory, zwłaszcza dwa izomeryczne dwubenzylonaftaleny $C_{10}H_6(CH_2C_6H_5)_2$, ciała krystaliczne o p. t. $146,5^{\circ}$ i 88° . Co do pierwszego z nich (o p. t. $146,5^{\circ}$) stwierdziliśmy już na tem miejscu¹⁾ na podstawie reakcyj (I \rightarrow II \rightarrow III \rightarrow IV) jego syntezy z α -benzylonaftalenu i chlorku benzylu (w obecności chlorku glinu) i jego utlenienia do peri-dwubenzoylonaftalenu, że jest to 1-8-dwubenzylonaftalen.



¹⁾ K. Dziewoński i J. Moszew, Roczniki Chemji 9, 361 (1929).

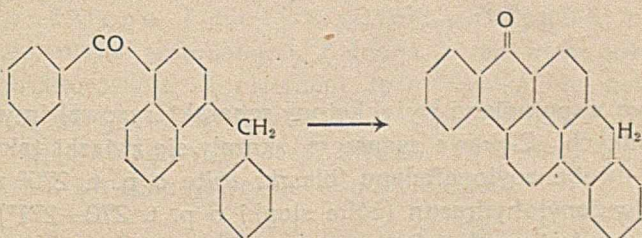
Dalsze badania nasze doprowadziły następnie do rozstrzygnięcia również zagadnienia budowy drobinowej drugiego węglowodoru izomerycznego (o p. t. 88°). Związek ten podlega utlenieniu działaniem rozcieńczonego kwasu azotowego na 1-4-dwubenzoylnaftalen (igły bezbarwne o p. t. 105—106°), dwuketon, którego wzór strukturalny ustalił w r. 1922 R. Scholl¹⁾ na podstawie syntezy z dwuchlorku kwasu 1-4-naftaleno-dwukarbonowego i benzenu w obecności chlorku glinowego. Przebieg więc utlenienia pozwolił nam stwierdzić, że drugi węglowódor, tworzący się przy działaniu chlorkiem benzylu na naftalen, przedstawia 1-4-dwubenzylonaftalen. Należy zaznaczyć, że tworzy się on również, podobnie jak i jego wyżej wspomniany izomer (1-8), z α -benzylonaftalenu działaniem chlorku benzylu (w obecności chlorku cynku). Syntezę jego udało nam się następnie przeprowadzić także jeszcze na innej drodze.



¹⁾ R. Scholl, Ber. 55, 123.

Działając mianowicie na α -benzylnaftalen chlorkiem benzoylu w obecności chlorku glinu, otrzymaliśmy pochodną benzoylową węglowodoru (bezbardwe ośmiościany o p. t. 113^o), która poddana utlenieniu rozc. kwasem azotowym, przemienia się we wspomniany wyżej 1-4-dwubenzoylnaftalen. Z reakcji tej wynika, że keton otrzymany przez nas jest 1-4-benzoylo-benzoylo-naftalenem. Związek ten, poddany redukcji zapomocą metalicznego sodu i alkoholu etylowego, przetwarza się w dwa różne węglowodory: opisany wyżej 1-4-dwubenzoylnaftalen (p. t. 88^o), oraz pochodną dalej posuniętego uwodornienia: 1-4-dwubenzoylo-czterohydronaftalen (bezbardwe igły o p. t. 92—93^o).

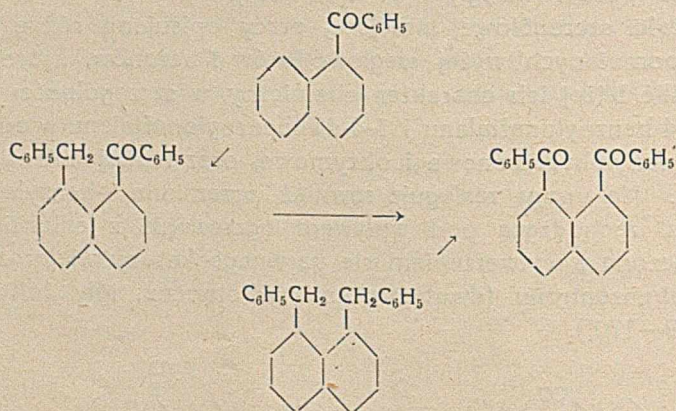
W części szczegółowej niniejszej pracy opisujemy różne inne przemiany wspomnianych wyżej węglowodorów i ketonów, które pozwoliły nam określić bliżej ich charakter chemiczny, w szczególności przemiany 1-benzoylo-4-benzoylnaftalenu i 1-4-dwubenzoylnaftalenu w odpowiednie pochodne fenylohydrazonowe i oksymowe, oraz reakcje nitrowania i sulfonowania. Na uwagę zasługuje również przemiana 1-benzoylo-4-benzoylnaftalenu, zachodząca pod wpływem ogrzewania z chlorkiem glinowym, połączona z wytworzeniem się barwnego ketonu wielordzeniowego: naftohydrobenzantronu (dwubenzoylo-ketohydropyrenu, igły żółto-brunatne o p. t. 169—170^o).



Z doświadczeń wyżej wspomnianych nad syntezą 1-benzoylo-4-benzoylnaftalenu można było wysnuć wniosek, że obecność grupy benzoylowej ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) w położeniu 1 rdzenia naftalenowego wywołuje przy reakcji benzoylowania skierowanie się grupy benzoylowej w położenie 4 (para) wspomnianego układu.

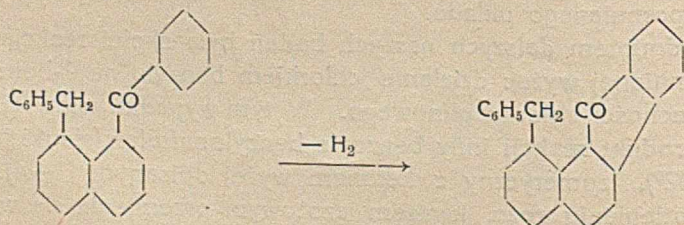
Przedmiotem dalszych naszych badań była zkolei reakcja odwrotna do wspomnianej wyżej: działanie chlorkiem benzylu na 1-benzoylnaftalen w obecności chlorku glinowego. W tym wypadku uchwyciliśmy jako główny produkt reakcji inny benzoylo-benzoylnaftalen (słupki jasno żółte, o p. t. 142^o), izomeryczny z ketonem wyżej opisany (1—4). Związek ów przy utlenianiu rozc. kwasem azotowym przemienia się w peri-dwubenzoylnaftalen (p. t. 189—190^o), dwuketon wyżej opisany, otrzymany przez nas poprzednio, jako produkt utlenienia węglowodoru peri-dwubenzoylnaftalenu. Z reakcji tej wynika, że przy działaniu chlorkiem benzylu

na 1-benzoylnaftalen grupa benzylowa wstępuje w położenie 8 (peri) względem grupy benzoylowej, znajdującej się w położeniu 1 i że produkt tej reakcji przedstawia peri-benzoylobenzoylnaftalen. Obecność więc grupy benzoylowej (COC_6H_5) w położeniu 1 rdzenia naftalenowego ma nieco inny wpływ na przebieg reakcji podstawienia w tym układzie, niż grupy benzylowej ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$). Podstawienie to zachodzi wprawdzie również w położeniu α rdzenia naftalenu, ale nie w tym samym składowym rdzeniu benzenowym, lecz innym, a więc nie izonuklearnie, jak w tamtym przypadku, lecz heteronuklearnie, w t. zw. położeniu „peri“.



Obydwa wspomniane wyżej ketony scharakteryzowaliśmy bliżej w postaci pochodnych. Ciekawe zwłaszcza okazały się związki takie, jak dwuoksym peri-dwubenzoylnaftalenu (blaszki żółte o p. t. 270° z rozkładem) oraz jego dwufenylohydrazon (żółte słupki o p. t. $270-271^\circ$).

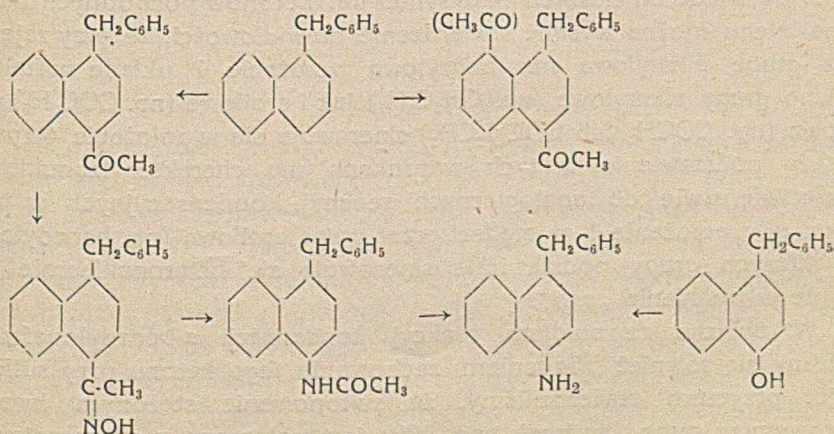
1-8-Benzoylo-benzoylnaftalen ogrzewany z chlorkiem glinowym ulega wewnątrzcząsteczkowej kondensacji, przyczem jako produkt reakcji o charakterze dehydrogenizacyjnym tworzy się wielordzeniowy keton, benzylo-chrysofluorenon (benzylo-benzo-fluorenon), ciało krystalizujące w żółtych igielkach o p. t. $167-168^\circ$.



W dalszym ciągu badań nad przemianami 1-benzoylnaftalenu studjowaliśmy z kolei działanie nań chlorkiem acetylu w obecności bezwod-

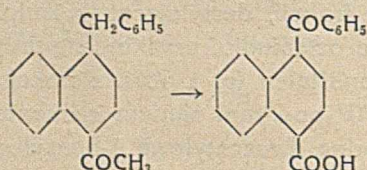
nego chlorku glinowego. Produktami reakcji okazały się dwa związki o charakterze ketonowym: pochodna jednoacetylowa: 1-benzylacetonaftalen (p. t. 75°, bezbarwne słupki o przekroju romboidalnym, wydajność 60% w stosunku do użytego do reakcji 1-benzylonaftalenu) oraz pochodna dwuacetylowa: 1-benzyl-dwuacetonafalen (bezbarwne pryzmy o p. t. 135°, wydajność 10%). Otrzymaliśmy je w stanie czystym, poddając surowy produkt wspomnianej reakcji destylacji frakcjonowanej pod zmniejszonym ciśnieniem. Z frakcji, destylującej w temp. 240—245° pod ciśn. 12 mm i krzepnącej po oziębieniu, uzyskuje się przez krystalizację z alkoholu jednoacetobenzylonaftalen (p. t. 75°), z frakcji zaś dalszej, destylującej w temp. 265—270° pod tym samym ciśnieniem, otrzymano w analogiczny sposób pochodną dwuacetylową 1-benzylonaftalenu.

Zajawszy się bliżej zbadaniem pierwszego z wymienionych ketonów t. j. 1-benzyl-acetonaftalenu, określiliśmy jego budowę, przy czym zastosowaliśmy do tego celu reakcję t. zw. przemiany Beckmannowskiej pochodnej oksymowej (igły bezbarwne o p. t. 240—241° z rozkł.). Związek ten, ogrzewany pod ciśnieniem z kwasem solnym i bezwodnikiem kwasu octowego do temp. 100°, przeistacza się w 1-benzyl-4-acetamino-naftalen (słupki o p. t. 208—209°), z którego przez zmydlenie grupy acetylowej uzyskuje się 1-benzyl-4-aminonaftalen, połączenie otrzymane przez K. Dziewońskiego i St. Dzieścielewskiego¹⁾ z 1-benzyl-4-naftolu działaniem amonjaku i zbadane przez nich dokładnie pod względem strukturalnym. Z przemian tych wynika, że keton badany zawiera grupę acetylową w położeniu 4 układu 1-benzylonaftalenu, że przedstawia więc 1-benzyl-4-acetonaftalen. Przebieg wspomnianych reakcyj objaśnia się schematycznie w nast. sposób.:

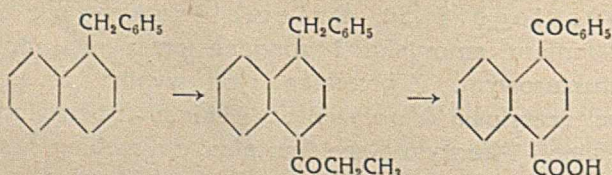


¹⁾ Bull. Acad. Pol. 1927, 273.

Z doświadczeń nad przemianami 1-benzyl-4-acetonaftalenu na wzmiankę zasługuje otrzymanie pikrynyjanu tego związku: $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\cdot\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ (złociste igły o p. t. 113°), 5-nitro-1-benzyl-4-acetonaftalenu: $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (płytki rombowe o p. t. 153°) i wreszcie reakcja utlenienia ketonu zapomocą rozcz. kwasu azotowego, przy której tworzy się kwas 1-benzoylo-4-naftoesowy (igły jasno żółte o p. t. $180^\circ\text{--}181^\circ$).



W podobny sposób, jak reakcja α -benzylonaftalenu z chlorkiem acetylu, przebiega również działanie chlorkiem propionylu na ten węglowodór w obecności bezwodnego chlorku glinu. Jako produkt reakcji tworzy się 1-benzyl-4-propionylonaftalen (słupki bezbarwne o p. t. $69\text{--}70^\circ$). Budowę drobinową tego ketonu rozpoznaliśmy, śledząc przebieg jego utlenienia zapomocą rozcz. kwasu azotowego, procesu, przy którym tworzy się wspomniany wyżej kwas 1-benzoylo-4-naftoesowy (p. t. $180^\circ\text{--}181^\circ$).



Z doświadczeń naszych nad syntezami ketonów pochodnych 1-benzylonaftalenu można wysnuć stwierdzenie prawidłowości, że przy zajętem przez grupę alkarylową np. benzylową położeniu 1 układu naftalenu, zarówno grupy alkarylowe (np. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) jak i aroilowe (np. COC_6H_5) oraz acylowe (np. COCH_3 lub COCH_2CH_3) skierowują się w położenie 4 (para), czyli że podstawienie w tych warunkach ma charakter izonuklearny w przeciwieństwie do analogicznych reakcyj kondensacyjnych w przypadku, gdy położenie 1 zajęte jest przez grupę aroilową (np. benzoylową), przy których grupy podstawione skierowują się heteronuklearnie i to głównie w położenie „peri“.

W związku ze studjum reakcyj kondensacji α -benzoylonaftalenu zajęliśmy się również zbadaniem zachowania tego ketonu przy sulfonowaniu, przyczem stwierdziliśmy, że sulfonowanie stężonym kwasem siarkowym w temp. wyższej nad 100° jest połączone z odszczepieniem grupy benzoylowej. Sulfonując natomiast α -benzoylonaftalen zapomocą kwasu chlorosulfonowego w temp. niższej (około 100°) otrzymuje się

pochodną jednosulfonową, która dopiero przy stapianiu z ługiem potasowym odszczepia grupę benzoylową, przechodząc w α -naftol. Reakcja ta świadczy, że produkt nasz sulfonowania jest najprawdopodobniej kwasem 1-benzoylo-4-naftalenosulfonowym.

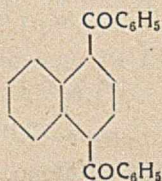
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Otrzymanie 1-4-dwubenzoylo-naftalenu z 1-benzylonaftalenu¹⁾.

Mieszaninę 100 g 1-benzylonaftalenu, 50 g chlorku benzylu i 40 g świeżo stopionego chlorku cynku ogrzewa się na łaźni wodnej, dopóki nie zacznie się wywiązywać chlorowódor. Reakcja przebiega dalej samorzutnie z silnem wywiązywaniem się ciepła. Po kilku godzinach, skoro chlorowódor przestanie się już wydzielać, ogrzewa się masę reagującą jeszcze przez godzinę w temp. 120—130°. Po oziębieniu wymywa się mieszaninę wodą dla usunięcia chlorku cynku, poczem poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. W temp. 270—275° pod ciśn. 15 mm przechodzi frakcja, krzepnąca po pewnym czasie. Krystalizuje się ją z alkoholu, przyczem otrzymane bezbarwne igły o p. t. 88° okazały się substancją identyczną ze związkiem, powstającym ubocznie przy benzylowaniu samego naftalenu, a opisanym już na tem miejscu.

UTLENIANIE 1-4-DWUBENZYLONAFTALENU.

1-4-Dwubenzoylo-naftalen.



10 g starannie sproszkowanego 1-4-dwubenzylonaftalenu zadaje się 120 cm³ stęż. kwasu azotowego o c. wł. 1,42 i 380 cm³ wody. Mieszaninę tę ogrzewa się następnie na łaźni piaskowej przez 20 godzin do wrzenia. Otrzymany stały, żółty produkt destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem, przyczem w temp. 300—310° pod ciśn. 11 mm przechodzi frakcja w postaci gęstego czerwonego oleju. Krystalizuje się go z 96%-go alkoholu lub 75%-go kwasu octowego. Wypadają bezbarwne igły o p. t. 105—106°. Na podstawie wyników analizy i poznania własności, można było związek ten określić jako identyczny z 1-4-dwubenzoylonaftalenum,

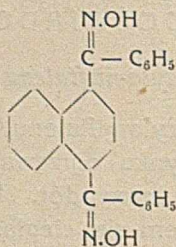
¹⁾ Pierwotną metodę otrzymywania 1-4-dwubenzoylo-naftalenu opisali autorzy w Rocznikach Chemji, 9, 365 (1929).

otrzymanym przez R. Scholla, jako produkt kondensacji chlorku kwasu 1-4-naftaleno-dwukarbonowego z benzenem w obecności chlorku glinowego.

Analiza: 0,1002 g subst., 0,3156 g CO₂, 0,0430 g H₂O.

C₂₄H₁₆O₂. Oblicz. C 85,70, H 4,79. Znal. C 85,90, H 4,80.

Dwuoksym 1-4-dwubenzoylo-naftalenu.

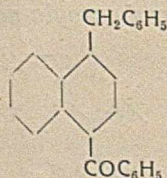


Mieszaninę 1 g 1-4-dwubenzoylonaftalenu, 0,85 g chlorowodoru, 0,65 g bezwodnego węgla sodowego i 30 cm³ alkoholu ogrzewa się pod ciśnieniem w temp. 160—170° przez 7 godzin. Roztwór przesącza się szybko, przyczem z przesącza wydziela się oksym w postaci bezbarwnych, lancetowatych igieł. Czyści się je przez powtórny krystalizację z małej ilości alkoholu. P. t. 261° z rozkł.

Analiza: 0,1117 g subst., 7,2 cm³ N₂ (16°, 753 mm).

C₂₄H₁₈O₂N₂. Oblicz. N 7,65. Znal. N 7,54.

1-Benzoylo-4-benzoylo-naftalen ¹⁾.



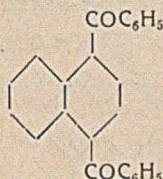
Mieszaninę 150 g 1-benzylonaftalenu, 90 g chlorku benzoylu i 50 g świeżo stopionego chlorku cynku, ogrzewa się na łaźni wodnej przez 4 godziny. Z początku, tuż po wsypaniu chlorku cynku, reakcja przebiega dość gwałtownie wśród intensywnego wydzielania się chlorowodoru, potem coraz słabiej. Po wymyciu masy reakcyjnej wodą zakwaszoną kwasem solnym, celem usunięcia chlorku cynku, odpędza się z parą wodną kwas benzoowy, powstały przez zmydlenie nieużytego chlorku benzoylu. W ten sposób oczyszczony olej poddaje się destylacji pod zmniejszonym

¹⁾ Metoda, podana obecnie, różni się znacznie lepszą wydajnością produktu reakcji od metody pierwotnej, opisanej przez autorów w *Rocznikach Chemji*, 9, 369 (1929). Naskutek ścisłego obecnie przeprowadzenia dowodu budowy drobinowej 1-benzoylo-4-benzoylonaftalenu, upada również przypuszczenie wyrażone w cytowanej pracy, jakoby związek ten był 1-benzoylo-8-benzoylonaftalenem.

ciśnieniem, przyczem najpierw destyluje część niezmienionego 1-benzylonaftalenu, a następnie w temp. 318 — 320° pod ciśn. 23 mm 1-benzyl-4-benzoylonaftalen. Wydajność 50 — 60%.

UTLENIANIE 1-BENZYLO-4-BENZOYLONAFTALENU.

1-4-Dwubenzoylonaftalen.



10 g starannie sproszkowanego 1-benzyl-4-benzoylonaftalenu zadaje się 120 cm³ stęż. kwasu azotowego o c. wł. 1,41 i 400 cm³ wody. Mieszanie tę ogrzewa się następnie przez 18 — 20 godzin na łaźni piaskowej do wrzenia. Po oziębieniu wyjmuje się twardą i kruchą żółtą masę, rozciera, wymywa wodą i suszy. Przy destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 292° pod ciśn. 5 mm przechodzi ciemno czerwony olej, łatwo krystalizujący z alkoholu lub octu lodowego, jako bezbarwne igły o p. t. 105 — 106°.

Na podstawie wyników analizy i poznania własności można było związek ten określić jako identyczny z 1-4-dwubenzoylonaftalenem, otrzymanym przez R. Scholla, oraz z dwuketonem, otrzymanym przez utlenienie 1-4-dwubenzylonaftalenu, a opisanym powyżej.

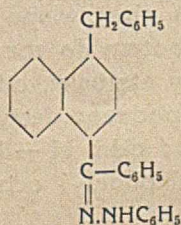
Analiza: 0,1500 g subst., 0,4726 g CO₂, 0,0672 g H₂O.
C₂₄H₁₆O₂. Oblicz. C 85,71, H 4,76. Znal. C 85,92, H 4,97.

Oznaczenie ciężaru drobinowego na podstawie podwyższenia temp. wrzenia roztworów w bromku etylenu ($K = 64,5$):

Bromku etylenu	Subst.,	Zwykła t. wrz.
25,10 g	0,2176 g	0,145°
25,10 „	0,2136 „	0,145°
25,10 „	0,2641 „	0,180°

C₂₄H₁₆O₂. Oblicz. ciężar drob. 336. Znaleź. 385, 378, 377.

Fenylhydrazon 1-benzyl-4-benzoylonaftalenu.

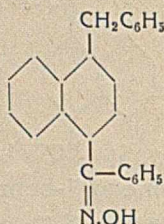


3,2 g 1-benzyl-4-benzoylonaftalenu rozpuszcza się w 50 cm³ octu

lodowego, dodaje 1,2 g fenylohydrazyny i ogrzewa do wrzenia przez 4 godziny. Po oziębieniu wypadają szare igły, które oczyszcza się przez krystalizację z alkoholu. P. t. 155 — 156°.

Analiza: 0,1492 g subst., 9,4 cm³ N₂ (22°, 750 mm).
C₃₀H₂₄N₂. Oblicz. N 6,79. Znajd. N 7,19.

Oksym 1-benzyl-4-benzoylonaftalenu.

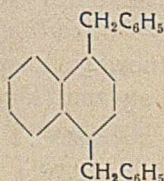


3,2 g 1-benzyl-4-benzoylonaftalenu, 1,4 g chlorowodoru hydroksylaminy i 2 g węgla sodowego ogrzewa się na łaźni wodnej w 100 cm³ alkoholu przez 3 godziny. Po przesączeniu i parokrotnym przekrystalizowaniu z rozczywnów alkoholowych, ogrzewanych w obecności węgla kostnego, otrzymuje się substancję bezbarwną, krystalizującą w postaci czworścianów umiarowych. P. t. 202 — 203°.

Analiza: 0,1000 g subst., 3,6 cm³ N₂ (17°, 757 mm).
C₂₄H₁₉ON. Oblicz. N 4,15. Znajd. 4,22.

REDUKCJA 1-BENZYLO-4-BENZOYLONAFTELENU.

1-4-Dwubenzylonaftalen.

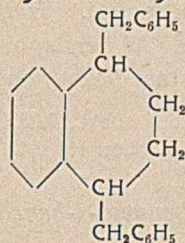


10 g 1-benzyl-4-benzoylonaftalenu rozpuszcza się w 125 cm³ absolutnego alkoholu, ogrzewając do wrzenia na łaźni wodnej. Licząc od chwili zawrzenia, dodaje się małymi ilościami 10 g drobno pokrajanego sodu przez godzinę. Po odsączeniu wydzielonej na zimno części krystalicznej, o której będzie mowa niżej, wlewa resztę z olejem do wody zakwaszonej kwasem solnym, potem do rozdzielacza i wytrząsnięto z eterem. Po oddzieleniu warstwy eterowej, oddestylowano eter, a pozostały pomarańczowo czerwony olej poddano destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. W temp. 270 — 273° pod ciśn. 11 — 12 mm, przechodzi żółty, gęsty olej, krystalizujący łatwo z alkoholu i octu lodowego. Bezbarwne igły o p. t. 88°.

Na podstawie budowy wziętego do redukcji 1-benzyl-4-benzoylo-

naftalenu, oraz próby mieszania, można ten związek określić jako 1-4-dwubenzylową pochodną naftalenu, a więc węglowodór identyczny z otrzymanym po raz pierwszy w r. 1909 przez J. J. Boguskiego¹⁾ w stanie niezupełnie czystym o p. t. 82°, a zbadanym bliżej przez K. Dzewońskiego i J. Moszewska w r. 1928 1-4-dwubenzylonaftalenem o p. t. 88°.

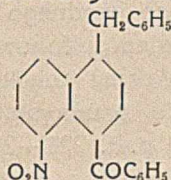
1-4-Dwubenzylczo-czterohydronaftalen.



Wyżej wspomniany, wydzielony na zimno krystaliczny produkt przekryształowano z alkoholu. Jest to substancja krystalizująca w postaci długich, delikatnych, bezbarwnych igieł o p. t. 92 — 93°.

Analiza: 0,1217 g subst., 0,4106 g CO₂, 0,0826 g H₂O.
C₂₄H₂₄. Oblicz. C 92,30, H 7,69. Znal. C 92,01, H 7,54.

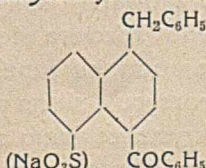
1-Benzylczo-4-benzoylo-5-nitronaftalen.



Do rozczynu 3,2 g 1-benzylczo-4-benzoylonaftalenu w 30 cm³ octu lodowego wkrapla się mieszaninę złożoną z 5 cm³ octu lodowego, 6,4 cm³ stęż. kwasu siarkowego (monohydratu) i 0,63 cm³ kwasu azotowego o c. wł. 1,52. Nitrowanie przeprowadza się wśród ciągłego mieszania i chłodzenia zimną wodą. Wydzielone po trzech dniach kryształy, po odsączeniu i przekryształowaniu z octu lodowego, przedstawiają się jako kremowe słupek o przekroju rombowym, na powietrzu różowiejące, o p. t. 165 — 166°.

Analiza: 0,1158 g subst., 4,2 cm³ N₂ (24°, 751 mm).
C₂₄H₁₇O₃N. Oblicz. N 3,81. Znal. N 4,11.

Kwas 1-benzylczo-4-benzoylonaftalenosulfonowy (sól sodowa).



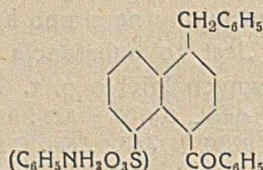
Do wrzącego roztworu 32 g 1-benzylczo-4 benzoylonaftalenu w 250 cm³

¹⁾ J. J. Boguski. Chemik Polski 1909, 317.

chloroformu wkrapla się mieszaninę 12,8 g kwasu chlorosulfonowego i 20 cm³ chloroformu i ogrzewa w dalszym ciągu przez 2 godziny. Następnie pozostawia się całą masę przez 15 godzin pod zamknięciem z rurką z CaCl₂, poczem zadaje się ją wodą. Produkt sulfonowania przechodzi do roztworu wodnego, który w celu oddzielenia zemulgowanego chloroformu wyklóca się jeszcze z eterem, a po wyklarowaniu, wlewa się w nasycony roztwór soli kuchennej. Wydzieloną masę oczyszcza się przez krystalizację z alkoholu. W ten sposób otrzymuje się sól sodowa produktu sulfonowania w postaci bezbarwnych słupków.

Analiza: 0,2186 g subst., 0,0358 g Na₂SO₄.
C₂₄H₁₇SO₃Na. Oblicz. Na 5,42. Znal. Na 5,31.

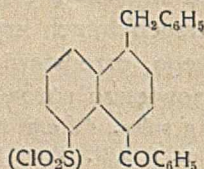
Sól anilinowa kwasu 1-benzyl-4-benzoylnaftalenosulfonowego.



Do nasyconego na gorąco wodnego roztworu 1 g soli sodowej kwasu 1-benzyl-4-benzoylnaftalenosulfonowego wlewa się roztwór wodny 0,35 g chlorowodoru aniliny i przez chwilę ogrzewa. Osad soli anilinowej, wydzielony po oziębieniu, przekryształowuje się z rozcieńczonego alkoholu. Bezbarwne igielki o p. t. 221—222°.

Analiza: 0,1060 g subst., 2,6 cm³ N₂ (17°, 750 mm).
C₃₀H₂₅O₄NS. Oblicz. N 2,82. Znal. N 2,91.

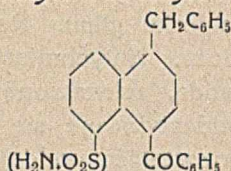
Chlorek kwasu 1-benzyl-4-benzoylnaftalenosulfonowego.



5 g suchej, dobrze sproszkowanej soli sodowej kwasu 1-benzyl-4-benzoylnaftalenosulfonowego rozciera się w moździerzu z 5 g pięciochlorku fosforu. Gdy masa, z początku zupełnie płynna, stężeje, przenosi się ją do wody, gdzie powoli rozsypuje się na proszek. Wydzielony produkt reakcji po wysuszeniu i przekryształowaniu z ligroiny ciężkiej, przedstawia się w postaci bezbarwnych blaszek p. t. 155—156°.

Analiza: 0,1488 g subst., 0,0508 g AgCl.
C₂₄H₁₇O₃SCl. Oblicz. Cl 8,43. Znal. Cl 8,44.

Amid kwasu 1-benzyl-4-benzoylnaftalenosulfonowego.

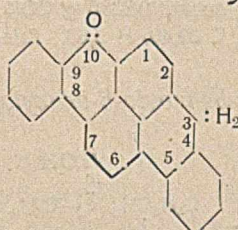


Przez roztwór 2 g chlorku kwasu 1-benzyl-4-benzoylnaftalenosulfonowego w 50 cm³ benzenu, przepuszcza się prąd osuszonego, gazowego amonjaku. Wydzieloną substancję przekryształowuje się z alkoholu. Bezbarwne blaszki o p. t. 182—183°.

Analiza: 0,2098 g subst., 6,60 cm³ N₂ (21°, 751 mm).

C₂₄H₁₉O₂NS. Oblicz. N 3,49. Znal. N 3,61.

4-5,8-9-Dwubenz-10-keto-3-hydropyren.



Dobrze sproszkowaną mieszaninę 10 g 1-benzyl-4-benzoylnaftalenu i 50 g chlorku glinu, ogrzewa się wśród ciągłego mieszania przez godzinę do 130°, odciągając zapomocą pompki wodnej wydzielający się gazowy chlorowódor, a następnie podwyższa się temp. do 145—150° i ogrzewa przez 2 godziny. Masę reakcyjną pozostawia się teraz w temp. pokojowej przez 14 godzin, poczem rozkłada wodą z lodem i po dokładnem wymyciu i wysuszeniu ekstrahuje się alkoholem. Produkt ekstrakcji oczyszcza się przez kolejną krystalizację z octu lodowego, ligroiny, a wkońcu z alkoholu. Żółto-brunatne igły o p. t. 169—170°.

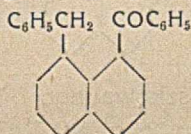
Analiza: 0,1047 g subst., 0,3487 g CO₂, 0,0434 g H₂O.

0,0989 g subst., 0,3283 g CO₂, 0,0397 g H₂O.

C₂₄H₁₄O. Oblicz. C 90,54, H 4,44. Znal. C 90,83 i 90,53, H 4,60 i 4,46.

Substancja ta ulega trudno redukcji przy działaniu wrzącym hydro-sulfitem w obecności ługu, rozpuszczając się z barwą czerwonawo-żółtą. Jako barwnik kadziowy zabarwia włókno bawełniane na odcień żółtawo-czerwony. W kwasie siarkowym stężonym rozpuszcza się z barwą żółto-czerwoną.

1-Benzoylo-8-benzylonaftalen.

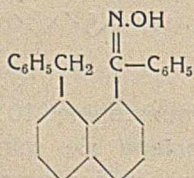


Do mieszaniny 50 g 1-benzoylnaftalenu i 21,8 g chlorku benzylu,

ogrzanej do temp. 160—170°, dodaje się w bardzo małych ilościach w ciągu 1 godziny, 0,25 g chlorku glinu. Reakcja przebiega z żywym wydzielaniem się chlorowodoru. Natychmiast po skończonej reakcji wytrząsa się całą masę z wodą, zakwaszoną kwasem solnym. Po oddzieleniu wodnej warstwy oddestylowuje się niezmieniony 1-benzoylo-naftalen z parą wodną, a pozostałość poddaje się destylacji w próżni. W temp. 290—305°, pod ciśn. 13—15 mm, destyluje czerwony olej, który po dłuższym staniu krzepnie. Olej ten krystalizuje z alkoholu w postaci małych, jasno żółtych słupków, o przekroju romboidalnym, o p. t. 142°. Substancja rozpuszcza się łatwo w benzenie, chloroformie, occie lodowym, trudniej w alkoholu. W zimnym stęż. kwasie siarkowym rozpuszcza się z zabarwieniem pomarańczowo-czerwonym.

Analiza: 0,1027 g subst., 0,3356 g CO₂, 0,0479 g H₂O.
C₂₁H₁₈O. Oblicz. C 89,40, H 5,63. Znal. C 89,11, H 5,18.

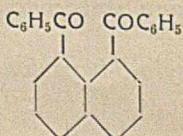
Oksym 1-benzoylo-8-benzylonaftalenu.



Mieszaninę 1 g 1-benzoylo-8-benzylonaftalenu, 0,43 g chlorowodoru hydroksylaminy, 0,32 g bezwodnego węglanu sodowego i 20 cm³ alkoholu ogrzewa się w temp. 170—180° pod ciśnieniem w ciągu 8 godzin. Następnie przesącza się jeszcze gorący roztwór, z którego po pewnym czasie wydzielają się kryształki. Po przesączeniu krystalizuje się kilkakrotnie z alkoholu. Substancja oczyszczona tworzy żółte igły, zrosnięte w rozetki, o p. t. 220—222°.

Analiza: 0,1137 g subst., 4,5 cm³ N₂ (18°, 749 mm).
C₂₄H₁₉ON. Oblicz. N 4,15. Znal. N 4,57.

1-8-Dwubenzoylonaftalen.

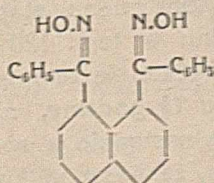


Mieszaninę 2 g sproszkowanego 1-benzoylo-8-benzylonaftalenu, 24 cm³ stęż. kwasu azotowego o c. wł. 1,41 i 80 cm³ wody, ogrzewa się przez 20 godzin do wrzenia. Produkt reakcji, po roztarciu i przemyciu

wodą, krystalizuje się z alkoholu. Tworzy on jasno żółte igły, o kształcie lancetek o p. t. 189—190°. Łatwo rozpuszcza się w benzenie, chloroformie i eterze, trudniej w alkoholu, occie i ligroinie. W zimnym stęż. kwasie siarkowym rozpuszcza się z krwisto-czerwoną barwą. Produkt okazał się identyczny z 1-8-dwubenzoylonaftaleniem, otrzymanym przez E. Beschkego¹⁾, oraz później przez K. Dziewońskiego i J. Moszewa²⁾.

Analiza: 0,0967 g subst., 0,3036 g CO₂, 0,0434 g H₂O.
C₂₄H₁₈O₂. Oblicz. C 85,70, H 4,79. Znal. C 85,62, H 5,02.

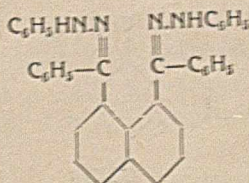
Oksym 1-8-dwubenzoylonaftalenu.



Roztwór 1 g 1-8-dwubenzoylonaftalenu w 30 cm³ alkoholu zadaje się 0,85 g chlorowodoru hydroksylaminy i 0,65 g bezwodnego węglanu sodowego i ogrzewa przez 8 godzin pod ciśnieniem w temp. 170°. Przesącza się jeszcze gorący roztwór, a wydzielony po oziębieniu przesącza osad przekryształizowuje się z alkoholu. Tak otrzymany oksym przedstawia się w postaci żółto-brązowych, owalnych blaszek o p. t. 270° z rozkł.

Analiza: 0,1025 g subst., 6,9 cm³ N₂ (20°, 743 mm).
C₂₄H₁₈N₂O₂. Oblicz. N 7,65. Znal. N 7,65.

Dwufenylohydrazon 1-8-dwubenzoylonaftalenu.



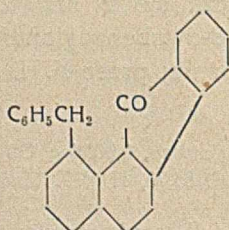
0,5 g 1-8-dwubenzoylonaftalenu, rozpuszczone w 30 cm³ octu lodowego, zadaje się 0,7 g fenylohydrazyny i ogrzewa do wrzenia przez 4 godziny. Po oziębieniu wypadają żółto zabarwione kryształki w postaci słupków, które oczyszcza się przez powtórna krystalizację z octu lodowego. P. t. 270—271°.

¹⁾ E. Beschke, Ann. d. Chemie 369, 200.

²⁾ K. Dziewoński i J. Moszew, Bull. Acad. Pol. 1928, 283.

Analiza: 0,1037 g subst., 10,25 cm³ N₂ (22°, 741 mm).
C₃₆H₂₃N₄. Oblicz. N 10,84. Znal. N 10,89.

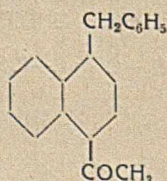
Benzyl-chrysofluorenon.



10 g 1-benzoylo-8-benzylonaftalenu stapia się, mieszając, z 50 g sproszkowanego chlorku glinu w tem. 120—125° w ciągu 1 godziny. Po upływie tego czasu podwyższa się temperaturę do 140—145° i w tej temp. utrzymuje się w ciągu 1½ godziny, nadal ustawicznie mieszając. Produkt reakcji zostawia się następnie w spokoju przez 15 godzin, poczem wygotowuje się z wodą, zakwaszoną kwasem solnym, a po oddzieleniu od wody, pozostały czarny produkt rozciera się i ekstrahuje alkoholem. Cały roztwór alkoholowy po wygotowaniu z węglem kostnym i po przesączeniu, zagęszcza się. Wypadają kryształy w postaci drobnych lancetek, żółto zabarwionych. Po kilku krystalizacjach z alkoholu, otrzymuje się czysty produkt, o p. t. 167—168°, rozpuszczalny w benzenie, occie lodowym i ligroinie, a trudniej w alkoholu. W stęż. kwasie siarkowym rozpuszcza się na zimno z pomarańczowo-czerwonym zabarwieniem.

Analiza: 0,1273 g subst., 0,4178 g CO₂, 0,0562 g H₂O.
C₂₄H₁₆O—Oblicz. C 89,94, H 4,99. — Znal. C 89,51, H 4,94.

1-Benzyl-4-acetonaftalen.

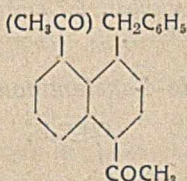


Do roztworu 100 g 1-benzylonaftalenu i 40 g chlorku acetylu w 500 cm³ siarczku węgla dodaje się w zwykłej temp. małemi porcjami w ciągu 1 godziny 100 g bezwodnego chlorku glinu. Następnie pozostawia się masę reagującą przez 12—15 godzin w spokoju, poczem ogrzewa się przez ½ godziny do wrzenia rozczyznika, Po oziębieniu zlewa się klarowny roztwór w siarczku węgla z nad osadu, składającego się głównie z chlorku glinowego. Osad ten rozkłada się ostrożnie rozc. kwasem solnym, następnie wmywa siarczkiem węgla, łączy się z odlanym uprzednio roztworem,

oddziela się warstwę siarczkową od wodnej w rozdzielniku, poczem oddestylowuje się siarczek, a pozostałość poddaje destylacji frakcjonowanej pod zmniejszonym ciśnieniem. Frakcja, przechodząca w temp. 240°—245° pod ciśn. 12 mm, krzepnąca po chwili, zawiera wyłącznie 1-benzyl-4-acetonaftalen, który po przekrystalizowaniu z alkoholu przedstawia się w postaci bezbarwnych słupków o przekroju rombowym, o p.t. 75°. Wydajność w stosunku do wziętego do reakcji 1-benzylonaftalenu wynosi około 60%. Substancja rozpuszcza się w zimn. stęż. kwasie siarkowym z barwą żółto-zieloną. Jest trudno rozpuszczalna w alkoholu, łatwiej w ligroinie i occie lodowym, bardzo łatwo zaś w benzenie i chloroformie.

Analiza: 0,1625 g subst., 0,5201 g CO₂, 0,0926 g H₂O.
C₁₉H₁₆O. — Oblicz. C 87,65, H 6,19. — Znal. C 87,29, H 6,37.

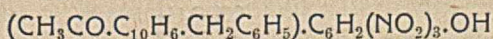
1-Benzyl-4-acetonaftalen.



Pozostałość po oddestylowaniu frakcji, zawierającej 1-benzyl-4-acetonaftalen, destyluje się w dalszym ciągu pod zmniejszonym ciśnieniem. Jako dalszą frakcję otrzymuje się olej wrzący w tem. 265 — 270° pod ciśn. 12 mm. Po pewnym czasie olej ten krzepnie. Przekrystalizowany z alkoholu przedstawia się w postaci bezbarwnych pryzmatów o p.t. 135°. Substancja rozpuszcza się dość trudno w alkoholu, łatwiej w ligroinie, bardzo łatwo w benzenie i chloroformie. W zimnym stęż. kwasie siarkowym rozpuszcza się z barwą żółto-kanarkową. Wydajność w stosunku do 1-benzylonaftalenu wziętego do reakcji wynosi 10%.

Analiza: 0,1464 g subst., 0,4414 g CO₂, 0,0831 g H₂O.
C₂₁H₁₈O₂. — Oblicz. C 82,01, H 6,47. — Znal. C 82,23, H 6,35.

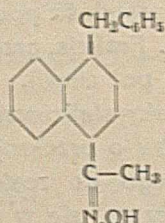
Pikrynjan 1-benzyl-4-acetonaftalenu.



Nasycone na gorąco alkoholowe roztwory 2 g 1-benzyl-4-acetonaftalenu i 1,9 g kwasu pikrynowego zlewa się razem i ogrzewa jeszcze przez chwilę. Po oziębieniu wypada osad pikrynjanu, który czyści się przez ponowną krystalizację z alkoholu. Złocisto-żółte igły o p.t. 113°.

Analiza: 0,1430 g subst., 10,9 cm³ N₂ (20°, 746 mm).
C₂₅H₁₉O₈N₃. — Oblicz. N 8,59 — Znal. N 8,71.

Oksym 1-benzyl-4-acetonaftalenu.

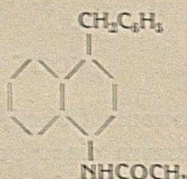


Mieszaninę 5 g 1-benzyl-4-acetonaftalenu, 30 cm³ alkoholu, 1,7 g chlorowodoru hydroksylaminy i 1,3 g bezwodnego węgla sodowego ogrzewa się przez 6—7 godzin, w temp. 160°, pod ciśnieniem. Przesącza się możliwie szybko ciepły jeszcze roztwór, a wydzielony po oziębieniu oksym przekształca się kilkakrotnie z alkoholu. Tak oczyszczona substancja przedstawia się w postaci bezbarwnych igieł o p. t. 240—241°.

Analiza: 0,1256 g subst., 5,7 cm³ N₂ (19°, 748 mm).

C₁₃H₁₇NO. — Oblicz. N 5,09. — Znal. N 5,22.

1-Benzyl-4-acetaminonaftalen.

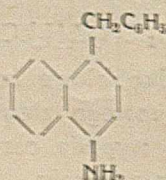


2 g oksymu 1-benzyl-4-acetonaftalenu rozpuszcza się w 10 cm³ octu lodowego, dodaje się do tego roztworu 4 cm³ bezwodnika octowego i wysyca gazowym chlorowodorem. Następnie ogrzewa się mieszaninę w zatopionej rurze przez 4 godziny w 100°, a po ukończonej reakcji neutralizuje się roztwór węglanem sodowym. Wydzielony produkt reakcji czyści się przez krystalizację z toluenu. Długie, bezbarwne (ze słabym odcieniem fioletowym) słupki, o p. t. 208—209°.

Analiza: 0,0918 g subst., 3,9 cm³ N₂ (22°, 754 mm).

C₁₃H₁₇ON. — Oblicz. N 5,09. — Znal. N 4,87.

1-Benzyl-4-naftylamin.



Mieszaninę 1 g 1-benzyl-4-acetaminu i 100 cm³ 6% go kwasu solnego ogrzewa się przez 8 godzin do wrzenia. Po oziębieniu wydziela

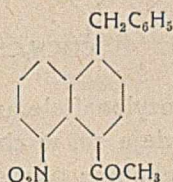
się krystaliczny osad chlorowodoru aminy. Rozpuszcza się go w wodzie i zadaje nadmiarem węglanu sodowego. Wydzieloną zasadę krystalizuje się z ligroiny. Tak oczyszczona przedstawia się w postaci błyszczących, bezbarwnych, na powietrzu lekko brunatniejących blaszek o p.t. 114°.

Otrzymana w ten sposób amina okazała się pod względem swych własności całkowicie identyczna ze związkiem, otrzymanym przez działanie amonjaku na 1-benzyl-4-naftol¹⁾.

Analiza: 0,1349 g subst., 7,2 cm³ N₂ (18°,735 mm).

C₁₇H₁₅N. — Oblicz. N 6,00. — Znal. N 6,05.

1-Benzyl-4-aceto-5-nitronaftalen.

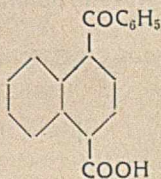


Do roztworu 5 g 1-benzyl-4-acetonaftalenu w 100 cm³ octu lodowego wkrapla się w temp. 10—15° w ciągu 1/2 godziny mieszaninę 0,75 cm³ stęż. kwasu azotowego o c. wł. 1,52 i 4 cm³ stęż. kwasu siarkowego. Po 24 godzinach wypadają kryształy nitrozwiązku w postaci jasno-żółtych płytek rombów, które przekształcają się z octu lodowego lub alkoholu. P. t. 153°.

Analiza: 0,1113 g subst., 4,5 cm³ N₂ (23°,759 mm).

C₁₉H₁₅O₃N. — Oblicz. N 4,59. — Znal. N 4,65.

Kwas 1-benzoylo-4-naftoesowy.



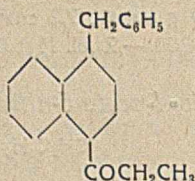
2 g 1-benzyl-4-acetonaftalenu zadaje się 100 cm³ 10%-go kwasu azotowego i ogrzewa się przez 8 godzin do wrzenia. Produkt reakcji, przedstawiający się w postaci czerwonej zbitej masy, proszkuje się, wymywa wodą i rozpuszcza w 5%-ym roztworze sody. Przesącza się od nierozpuszczalnych produktów ubocznych i w przesączu wytrąca rozc. kwasem solnym. Wydzielony osad odsącza się, suszy i krystalizuje z ligroiny ciężkiej z dodatkiem węgla kostnego. Tak oczyszczona substancja tworzy jasno żółte igły, zrosnięte w rozetki, o p.t. 180—181°. †Rozpuszcza się dobrze

¹⁾ Bull. Acad. Pol. 1927, 285.

w większości organicznych rozpuszczalników. W zimnym stęż. kwasie siarkowym rozpuszcza się z barwą pomarańczowo-czerwoną.

Analiza: 0,1298 g subst., 0,3705 g CO₂, 0,0512 g H₂O.
C₁₈H₁₇O₃. — Oblicz. C 78,26, H 4,35. — Znal. C 77,85, H 4,41.

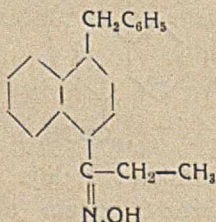
1-Benzyl-4-propionylonaftalen.



Do roztworu 50 g 1-benzylonaftalenu i 21 g chlorku propionylu w 300 cm³ siarczku węgla dodaje się w ciągu 1½ godziny, małymi porcjami 50 g chlorku glinu. Mieszaninę pozostawia się następnie na 20 godzin, poczem rozkłada się ostrożnie wodą, oddestylowuje siarczek węgla, a pozostałość poddaje destylacji frakcjonowanej pod zmniejszonym ciśnieniem. W temp. 273 — 275° pod ciśn. 22 mm przechodzi do odbielnika jasno-pomarańczowy olej, który po pewnym czasie krzepnie. Oczyszcza się go przez krystalizację z alkoholu. Bezbarwne igły o p. t. 69—70°.

Analiza: 0,1105 g subst., 0,3539 g CO₂, 0,0665 g H₂O.
C₂₀H₁₉O. — Oblicz. C 87,56, H 6,62. — Znal. C 87,35, H 6,74.

Oksym 1-benzyl-4-propionylonaftalenu.



Roztwór 2 g 1-benzyl-4-propionylonaftalenu w 30 cm³ alkoholu, zadany 0,52 g chlorowodorku hydroksylaminy i 0,52 g węglanu sodowego, ogrzewa się przez 5 godzin do wrzenia. Po przesączeniu gorącego roztworu, wypada z przesączu krystaliczny osad, który czyści się przez ponowną krystalizację z alkoholu. Bezbarwne osetki o p. t. 129 — 130°.

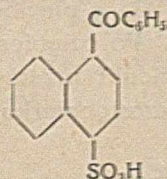
Analiza: 0,1006 g subst., 4,5 cm³ N₂ (22°, 744).
C₂₀H₁₉ON. Oblicz. N 4,84. Znal. N 5,07.

UTLENIANIE 1-BENZYLO-4-PROPIONYLO-NAFTALENU.

Kwas 1-benzoylo-4-naftoesowy.

2 g 1-benzoylo-4-propionylonaftalenu, zadane 100 cm³ 10% go kwasu azotowego, ogrzewa się do wrzenia przez 8 godzin. Otrzymany czerwony produkt utlenienia rozpuszcza się w roztworze sody, a z roztworu tego wytrąca się rozcieńczonym kwasem solnym, poczem po wysuszeniu krystalizuje się z ligroiny ciężkiej. Jasno żółte igielki, o p. t. 180 — 181°. Związek ten okazał się w swoich własnościach identyczny ze wspomnianym wyżej kwasem 1-benzoylo-4-naftoesowym, otrzymanym przez utlenienie 1-benzoylo-4-acetonaftalenu.

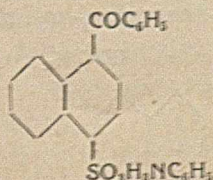
Kwas 1-benzoylo-4-naftalenosulfonowy.



W stopioną w temp. 60° masę 1-benzoylonaftalenu (100 g) rozpuszczonego w małej ilości nitrobenzenu, wkrapla się w ciągu 1½ godziny, ustawicznie mieszając 35 cm³ kwasu chlorosulfonowego (t. j. w ilości odpowiadającej stosunkowi molarnemu 1:1). Następnie podwyższa się temp. masy reagującej do 100° i ogrzewa w ciągu trzech godzin, ustawicznie mieszając. Po oziębieniu zadaje się produkt reakcji wodą. Całą masę pozostawia się na dłuższy czas w rozdzielaczu, aż do oddzielenia się należytego warstwy nitrobenzenowej, poczem zadaje się roztwór wodny sulfokwasu solą kuchenną. Wydzieloną sól sodową odsącza się, suszy i przekrystalizowuje z alkoholu. Wydajność soli w stanie surowym wynosi 60% teoretycznie obliczonej.

Analiza: 0,1310 g subst., 0,0279 g Na₂SO₄.
C₁₇H₁₁SO₃Na — Oblicz. Na 6,86 — Znal. Na 6,89.

Sól anilinowa kwasu 1-benzoylo-4-naftalenosulfonowego.

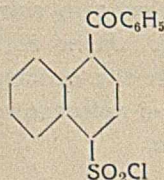


Nasycone na gorąco wodne roztwory soli sodowej sulfokwasu i chlorowodorku aniliny miesza się razem. Już na gorąco wypada krystaliczny,

błyszczący produkt, który przekrystalizowany z wody lub alkoholu, tworzy bezbarwne, błyszczące słupki, o p. t. 236—237°.

Analiza: 0,1259 g subst., 4,2 cm³ N₂ (23°, 752 mm).
C₂₃H₁₉O₄NS — Oblicz. N 3,44 — Znal. N 3,81.

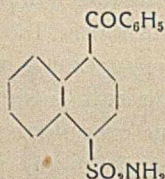
Chlorek kwasu 1-benzoylo-4-naftalenosulfonowego.



10 g zupełnie suchej, surowej soli sodowej kwasu 1-benzoylo-4-naftalenosulfonowego rozciera się z 25 g pięciochlorku fosforu. Reakcja zachodzi z rozgrzaniem się masy. Po oziębieniu wlewa się produkt reakcji do wody z lodem. Skrzepliny produkt przemywa się wodą i po wysuszeniu przekrystalizowuje się z czterochlorku węgla. Bezbarwne słupki o p. t. 117—119°.

Analiza: 0,1485 g subst., 0,0621 g HgCl, 0,0996 g BaSO₄.
C₁₇H₁₁SO₃Cl. Oblicz. Cl 10,73, S 9,70. Znal. Cl 10,35, S 9,21.

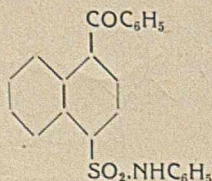
Amid kwasu 1-benzoylo-4-naftalenosulfonowego.



Surowy chlorek kwasu 1-benzoylo-4-naftalenosulfonowego ogrzewa się z dużą ilością stęż. amonjaku w ciągu 1½ godziny. Powstały amid przesącza się, przemywa wodą i krystalizuje z alkoholu. Bezbarwne słupki, o p. t. 199—200°.

Analiza: 0,1920 g subst., 7,8 cm³ N₂ (23°, 752 mm).
C₁₇H₁₃SO₂N. Oblicz. N 4,50. Znal. N 4,63.

Anilid kwasu 1-benzoylo-4-naftalenosulfonowego.



5 g surowego chlorku opisanego wyżej sulfokwasu rozpuszcza się

w małej ilości aniliny, świeżo przedestylowanej i ogrzewa na łaźni wodnej w ciągu 1 godziny. Gęstą ciemną masę produktu reakcji przekryształizowuje się następnie z alkoholu. Błyszczące, bezbarwne, owalne blaszki o p. t. 175—177°.

Analiza: 0,0963 g subst., 3,2 cm³ N₂ (24°, 752 mm).

C₂₃H₁₇SO₃N. Oblicz. N 3,61. Znal. N 3,78.

Stop alkaliczny soli sodowej kwasu 1-benzoylo-4-naftalenosulfonowego.
α-Naftol.

5 g soli sodowej kwasu 1-benzoylo-4-naftalenosulfonowego stapia się z 25 g ługu potasowego, zadanego kilku kroplami wody, w temp. 180—200°, poczem podwyższa się temp. do 230°. Masa zabarwia się na odcień ciemno brązowy i staje się bardzo gęsta. Po oziębieniu zadaje się produkt wodą i zakwasza. Po chwili wypadają błyszczące kryształki, które odsąca się i przekryształizowuje z rozc. octu. Substancja ta o postaci igiełek o p. t. 93—94°, okazała się identyczna z α-naftolem.

Kraków. Zakład Chemji Organicznej
Uniwersytetu Jagiellońskiego.

R é s u m é.

Comme produits de l'action du chlorure de benzyle sur le naphtalène en présence du chlorure d'aluminium on obtient, en dehors d'autres dérivés benzyliques, deux hydrocarbures fusibles à 146,5° et 88° qui, oxydés, se transforment en dérivés, soit 1-8, soit 1-4-dibenzoyliques du naphtalène. Ils présentent par conséquent: l'un le 1-8-dibenzylnaphtalène et l'autre le 1-4-dibenzylnaphtalène.

En agissant avec du chlorure de benzyle sur l'*α-benzylnaphtalène*, d'après la méthode de Friedel et Craffts, les auteurs obtiennent un dérivé monobenzoylique de cet hydrocarbure (F. 113°) qu'ils déterminent, en se basant sur son oxydation en dérivé 1-4-dibenzoylique du naphtalène, comme *1-benzyl-4-benzoylnaphtalène*. D'autre part ils démontrent que par l'action du chlorure de benzyle sur l'*α-benzoylnaphtalène* il y a formation d'une cétone (F. 142°), isomère avec la susdite, qui, oxydée, se transforme en dérivé 1-8-dibenzoylique du naphtalène. Elle présente donc le *1-benzoyl-8-benzylnaphtalène*.

Les auteurs étudient ensuite l'action du chlorure d'acétyle sur l'*α-benzylnaphtalène* en présence du chlorure d'aluminium. Ils obtiennent

comme produit de la réaction un dérivé monoacétylique (F. 750°) et un dérivé diacétylique (F. 125°) Comme l'oxime du premier de ces corps se transforme ensuite par des réactions dites de Beckmann en 1-benzyl-4-aminonaphtalène, cette cétone peut être définie comme le 1-benzyl-4-acétonaphtalène.

Le travail contient en outre la description de plusieurs dérivés des cétones et des hydrocarbures mentionnés plus haut et l'étude de leur transformations ultérieures par des réactions de condensation, de sulfonation, de nitration et d'autres.

Laboratoire de Chimie Organique
de l'Université de Cracovie.

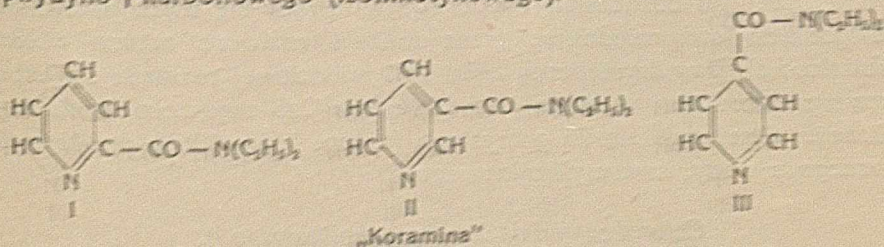
E. GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI.

O pewnych amidach kwasów karbonowych szeregu heterocyklowego.

Sur quelques amides des acides carboniques de la série hétérocyclique.

(Otrzymano 10.II.31).

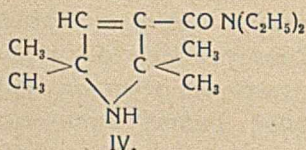
N-Dwuetyloamid kwasu pirydyno- β -karbonowego (nikotynowego) (II) stosuje się w medycynie od kilku lat pod nazwą farmaceutyczną „KORAMINA”, jako środek nasercowy, przewyższający pod pewnymi względami kamforę. Ciekawe z punktu widzenia chemicznego, zarówno farmaceutycznego jak i praktycznego, było porównanie własności chemicznych i fizjologicznych związków izomerycznych z „Koraminą”¹⁾ — czyli amidów dwuetylowych kwasów pirydyno- α -karbonowego (pikolinowego) i pirydyno- γ -karbonowego (izonikotynowego).



W tym celu otrzymano nieopisane dotychczas w literaturze chemicznej związki I i III, oraz zbadano dokładniej własności fizyczne związku II.

Jednocześnie prowadzono poszukiwania związków o interesującym nas działaniu fizjologicznym wśród amidów kwasów karbonowych o pierścieniu pyrrolowym. Otrzymano nienotowany dotychczas *N*-dwuetyloamid kwasu czterometylopyrrolino-karbonowego (IV).

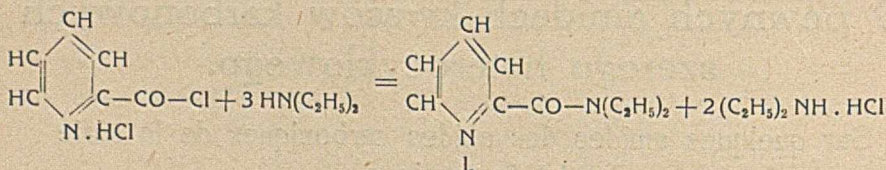
¹⁾ Ztschr. f. Ges. Exp. Medic. 43, 556 (1926).



DOŚWIADCZENIA.

I. *N*-Dwuetyloamid kwasu pirydyno- α -karbonowego (pikolinowego).

Związek ten otrzymano przez działanie dwuetyloaminy na chlorobezwodnik kwasu pikolinowego:



Jako materiał wyjściowy służyła techniczna α -pikolina; zapomocą utleniania nadmanganianem potasu zamieniono ją na kwas pikolinowy, a kwas ten przerobiono dalej na chlorobezwodnik zapomocą chlorku tionylu.

Otrzymanie kwasu pikolinowego 1).

210 g α -pikoliny dodaje się odrazu do roztworu 755 g KMnO_4 w 18 l. wody i płyn reakcyjny ogrzewa się w ciągu dłuższego czasu, początkowo w t. 60° , później przy 80° i wreszcie do wrzenia. Przesącz po oddzieleniu MnO_2 zobojętnia się zapomocą H_2SO_4 i odparowuje się do małej objętości. Po odsączeniu osadu K_2SO_4 , strąca się kwas pikolinowy pod postacią soli miedziowej przez dodanie roztworu octanu miedzi. Niebiesko-fioletowy krystaliczny osad soli miedziowej rozkłada się zapomocą siarkowodoru i przesącz po oddzieleniu CuS zagęszcza się do krystalizacji. Otrzymuje się 75 g czystego (t. top. $135 - 136^\circ$), przekrystalizowanego z wody, kwasu pikolinowego.

Chlorobezwodnik kwasu pikolinowego 2).

Zamiana kwasu pikolinowego na chlorobezwodnik udaje się bardzo łatwo i z wydajnością teoretyczną przez działanie chlorku tionylu w nadmiarze.

Do chlorku tionylu (96 g) dodaje się małymi porcjami kwas pikolinowy starannie wysuszony i sproszkowany (48 g).

1) Korzystano ze zmienionego nieco przepisu Weidela, Ber. 12, 1992 (1879).

2) H. Meyer, M. 22, 112 (1901).

Początkowo gazy nie wydzielają się prawie wcale. Przy ogrzewaniu na łaźni wodnej (50°) rozpoczyna się reakcja z wydzielaniem SO_2 i HCl . Rzadka początkowo masa staje się gęsta i początkowo zielony kolor masy reakcyjnej zamienia się na czerwono-fioletowy. Temperaturę łaźni podnosi się stopniowo do wrzenia chlorku tionylu i ogrzewanie trwa do ustania wydzielania gazów (2—3 godziny). Późem nadmiar chlorku tionylu oddestylowuje się i pozostałą masę, po sproszkowaniu, ogrzewa się do 60 — 70° w próżni dla uwolnienia jej od resztek chlorku tionylu. Otrzymany suchy, prawie bezbarwny proszek, stanowi połączenie niestałe chlorobezwodnika z chlorowodorem.

Reakcja chlorobezwodnika kwasu pikolinowego z dwuetyloaminą.

Do 150 g dwuetyloaminy bezwodnej (znaczny nadmiar) wsypuje się stopniowo małymi ilościami drobno sproszkowany chlorobezwodnik pikolinowy przygotowany z 48 g kwasu. Zachodzi bardzo energiczna reakcja. Wymaga to chłodzenia lodowątą wodą. Masa reakcyjna zabarwia się na kolor ciemny i gęstnieje.

Po skończeniu reakcji dodaje się nadmiar 30% ługu sodowego i wymieszaną masę odsącza się przez lejek Schotta w celu oddzielenia osadu soli mineralnych i smolistych domieszek. Z przesączu wydziela się surowy amid zapomocą eteru. Przy destylacji produktu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się 39 g czystego amidu, wrzącego przy 149° — 150° (12 mm). (56% wydajności teoretycznej).

Własności N-dwuetylamidu kwasu pikolinowego.

Oczyszczony przez kilkakrotną destylację pod zmniejszonym ciśnieniem amid jest gęstym, lekko żółtawym płynem, gorzkiego smaku, nie posiadającym prawie zapachu. Jest on łatwo rozpuszczalny w wodzie, alkoholu i eterze. Przy dodaniu ługu do roztworu wodnego wydziela się ilościowo niezmienny amid pod postacią oleistej warstwy. Produkt posiada odczyn obojętny. Przy mocnym oziębianiu zastyga czysty amid w krystaliczną masę.

T° topn. 26° — 28° . T° wrzenia przy 3 mm — $122,5^{\circ}$ — $123,0^{\circ}$ (popr.)

$$D \frac{16,2^{\circ}}{4^{\circ}} = 1.0603$$

$$n \frac{16,2^{\circ}}{\alpha} = 1.5209; \quad MR_{\alpha} = 51.11$$

$$n \frac{16,2^{\circ}}{D} = 1.5254; \quad MR_D = 51.48$$

$$n \frac{16,2^{\circ}}{\beta} = 1.5348; \quad MR_{\beta} = 52.25$$

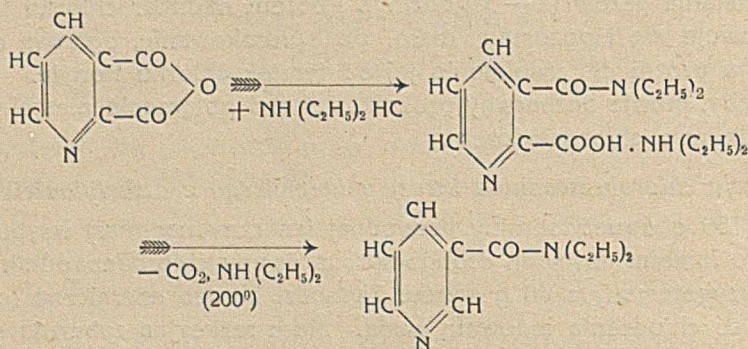
$$MR_{\beta} - MR_{\alpha} = 1.14$$

Oznaczenie azotu (metodą Dumasa)

Znaleziono: 15,81% N Obliczono dla $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ON}_2$ 15,73% N

II. *N*-Dwuetyloamid kwasu pirydyno- β -karbonowego (nikotynowego).

Amid ten, który nosi nazwę farmaceutyczną „Koramin“, otrzymano przez działanie dwuetyloaminy na chlorobezwodnik kwasu nikotynowego¹⁾, lub na bezwodnik kwasu chinolinowego²⁾ według następującego schematu:



Związek, oczyszczony przez kilkakrotną destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, stanowi gęstą, całkiem bezbarwną ciecz, nieposiadającą zapachu. Przy mocnym oziębianiu eterowego roztworu wydziela się amid pod postacią kryształów.

T° topn. 21° — 23° . T° wrzenia wynosi (3 mm) — $128,5^{\circ}$ — $129,0^{\circ}$ (popr.)

$$D \frac{16,2^{\circ}}{4^{\circ}} = 1.0652$$

$$n \frac{16,2^{\circ}}{\alpha} = 1.5235; \quad MR_{\alpha} = 51.09$$

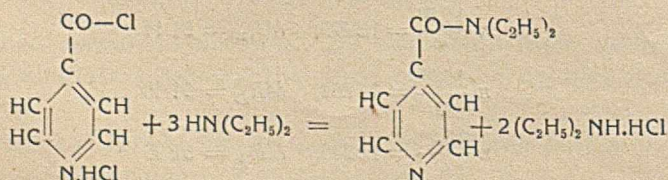
$$n \frac{16,2^{\circ}}{D} = 1.5279; \quad MR_D = 51.45$$

$$n \frac{16,2^{\circ}}{\beta} = 1.5391; \quad MR_{\beta} = 52.36$$

$$MR_{\beta} - MR_{\alpha} = 1.27$$

III. *N*-Dwuetyloamid kwasu pirydyno- γ -karbonowego (izonikotynowego).

Związek ten syntezowano przez działanie dwuetyloaminy na chlorobezwodnik kwasu izonikotynowego:



¹⁾ D. R. P. 351085.

²⁾ D. R. P. 441707.

Kwas izonikotynowy potrzebny do wymienionej syntezy otrzymano przez utlenianie γ -etylopirydyny. Związek ten może być stosunkowo łatwo przygotowany według nowego mało znanego dotychczas, sposobu M. Dohrn¹⁾, polegającego na działaniu pyłu cynkowego na mieszaninę pirydyny z bezwodnikiem octowym.

Otrzymywanie kwasu izonikotynowego z chininy²⁾ zapomocą kwasu cynchomeronowego, jak to mogliśmy stwierdzić, jest zbyt skomplikowane, aby mogło się nadawać do przyrządzenia cokolwiek większych ilości produktu.

Utlenianie γ -etylopirydyny na kwas izonikotynowy zapomocą nadmanganianu potasowego zachodzi bardzo łatwo i z dobrą wydajnością. Wydzielenie kwasu nie przedstawia żadnych trudności, gdyż kwas izonikotynowy rozpuszcza się nieznacznie tylko w zimnej wodzie, wobec tego wydziela się ilościowo po dodaniu kwasu siarkowego do zagęszczonego przesączu po oddzieleniu od osadu dwutlenku manganu. Otrzymuje się odrazu produkt bardzo czysty z wydajnością około 32 g z 50 g etylopirydyny.

*Chlorobezwodnik kwasu izonikotynowego*³⁾ powstaje z wydajnością teoretyczną przez działanie chlorku tionylu w warunkach podanych przy kwasie pikolinowym. W tym wypadku następuje również przy działaniu chlorku tionylu na kwas — zmiana w zabarwieniu masy reakcyjnej z białego na żółty, czerwony i wreszcie znów na biały. Z 30 g kwasu otrzymano 42 g chlorowodoru chlorobezwodnika kwasu izonikotynowego.

Reakcję pomiędzy chlorobezwodnikiem kwasu γ -pirydynokarbonowym a dwuetyloaminą prowadzono w warunkach podanych wyżej. Zastosowano również duży nadmiar dwuetyloaminy. Z 42 g chlorobezwodnika (30 g kwasu izonikotynowego) otrzymano 29,5 g dwuetyloamidu, wrzącego w granicach 131—132° (5 mm). Stanowi to 70% wydajności teoretycznej.

Własności N-dwuetyloamidu kwasu γ -pirydynokarbonowego.

Otrzymany amid jest to w czystym stanie bezbarwny gęsty olej, rozpuszczalny w wodzie, alkoholu i eterze, nieposiadający zapachu, o odczynie obojętnym. W pokojowej t^0 zakryształowuje w przezroczystych bezbarwnych pryzmatach.

T^0 topn. 22°—24°. T^0 wrzenia przy 3 mm — 123,0°—123,5° (popr.)

$$D_4^{16,2} = 1.0630$$

¹⁾ D. R. P. 390333.

²⁾ Ternájió, M. 21, 448 (1900); Strache, M. 11, 134 (1890).

³⁾ H. Mayer, M. 22, 114 (1901).

$$n \frac{16,2^{\circ}}{\alpha} = 1,5225; \quad MR_{\alpha} = 51,11$$

$$n \frac{16,2^{\circ}}{D} = 1,5269; \quad MR_D = 51,47$$

$$n \frac{16,2^{\circ}}{\beta} = 1,5380; \quad MR_{\beta} = 52,38$$

$$MR_{\beta} - MR_{\alpha} = 1,27$$

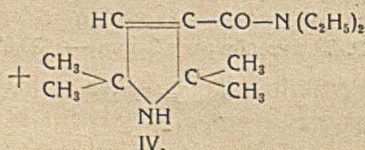
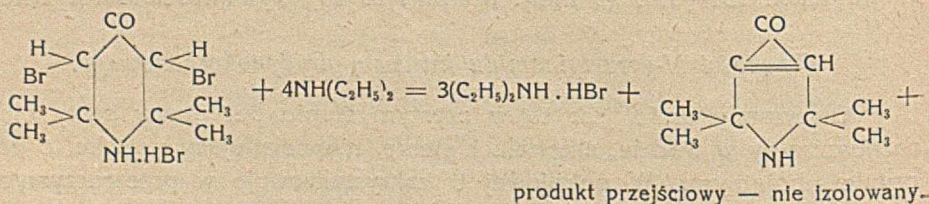
Oznaczenie azotu (metodą Dumasa):

Znaleziono: 15,88% N Obliczono dla $C_{10}H_{14}ON_2$ 15,73% N

IV. N-Dwuetyloamid kwasu $\alpha\alpha\alpha_1\alpha_1$ — czterometylopyrolino- β -karbonowego.

Związek (IV) otrzymano przez działanie dwuetyloaminy na bromowodurek dwubromotrójacetonaminy według sposobu Paulyego¹⁾. Sposób ten opiera się na bardzo ciekawym spostrzeżeniu Paulyego, że przy reakcji amonjaku z dwubromotrójacetonaminą tworzy się amid kwasu czterometylo-pyrolino-karbonowego. Następuje więc rozszczepienie sześciocząłowego pierścienia heterocyklowego i zamiana jego na pierścień pięciocząłowy. W ten sposób powstaje pochodna pyrrolowa z pirydynowej. Jako produkt przejściowy przy reakcji Paulyego powstaje prawdopodobnie związek, składający się z pierścienia heterocyklowego i sprzężonego ugrupowania izocyklowego — niezdolny do samoistnej egzystencji. Analogiczny przebieg ma również reakcja z aminami alifatycznymi, jak to stwierdzone zostało przez tegoż Paulyego²⁾.

W razie zastosowania dwuetyloaminy, powstaje interesujący nas związek według schematu:



¹⁾ Pauly, Ber. 31, 672.

²⁾ D. R. P. No. No. 109345 — 109350.

*Bromowanie trójacetonaminy*¹⁾.

35 g trójacetonaminy (przygotowanej z foronu i amonjaku według Guareshi)²⁾ rozpuszcza się w 100 cm³ 20% kwasu bromowodorowego, w t° 80 — 90° dodaje się do roztworu tego, przy ustawicznym mieszaniu, 75 g bromu, rozpuszczonego w wodzie z dodatkiem KBr. Powstały osad bromowodoru dwubromotrójacetonaminy oddziela się po oziębieniu przez odsączenie i przemywa alkoholem i eterem.

Reakcja z dwuetyloaminą.

Otrzymany w wyżej wymieniony sposób produkt bromowania trójacetonaminy wysypuje się do 75 g dwuetyloaminy (33% roztwór wodny). Po kilku minutach wszystko rozpuszcza się i masa się zagrzewa. Po kilku godzinach dodaje się stałego ługu sodowego i oddziela się warstwę oleistą, składającą się z powstałego amidu i dwuetyloaminy. Po osuszeniu i oddestylowaniu aminy poddaje się surowy produkt destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Frakcja, wrząca w granicach 142 — 148° przy 15 — 17 mm, stanowi poszukiwany amid (IV). Wydajność — 17,6 g.

Własności N-dwuetyloamidu kwasu czterometylopyrolinokarbonowego.

Oczyszczony przez powtórna destylację, stanowi amid ciało krystaliczne o temperaturze topliwości 33—34°, destylujące przy 129,5—130,0° (9 mm). Związek ten jest nadzwyczaj łatwo rozpuszczalny w wodzie, alkoholu, eterze i licznych wypróbowanych rozpuszczalnikach organicznych. Nieco trudniej rozpuszcza się amid w eterze naftowym i może być z tego rozpuszczalnika przekryształizowany. W stanie czystym — posiada bardzo słaby narkotyczny zapach i gorzki smak. Odczyn ma amid mocno alkaliczny.

Oznaczenie N według Dumasa :

Znaleziono : 12,80%; 12,65%

Obliczono dla C₁₃H₂₄ON₂:

12,50%

WNIOSKI.

Amidy dwuetylowe izomerycznych kwasów pirydyno-karbonowych: pikolinowego, nikotynowego i izonikotynowego — są związkami bardzo zbliżonymi do siebie pod względem własności fizycznych. Wszystkie trzy wymienione amidy posiadają prawie tę samą t° topliwości i t° wrzenia, również mało różnią się współczynniki załamania światła, oraz gęstości tych związków. Izomer „α” posiada najniższe współczynniki załamania światła oraz gęstość, izomer „β” natomiast największe, izomer zaś „γ” posiada przeciętne wielkości wymienionych własności fizycznych.

¹⁾ Pauly, l. c.²⁾ Ber. 28, 160 (1895).

Wszystkie trzy izomeryczne amidy posiadają identyczne wielkości refrakcji cząsteczkowej, oraz dyspersji cząsteczkowej, odpowiadające teoretycznie obliczonym.

Zestawienia własności fizycznych amidów dwuetylowych kwasów pirydynomonokarbonowych umieszczone są w poniższej tablicy:

Dwuetyloamidy kwasów :

Własność fizycz.	α	β	γ
	pirydynokarbonowych		
T° topn.	26° — 28°	21° — 23°	22° — 24°
T° wrzenia (3 mm)	123,5°—123,0°	128,5°—129,0°	123,0°—123,5°
$D \frac{16,2^{\circ}}{4^{\circ}}$	1,0603	1,0652	1,0630
$n \frac{16,2^{\circ}}{\alpha}$	1,5209	1,5235	1,5225
$n \frac{16,2^{\circ}}{D}$	1,5254	1,5279	1,5269
$n \frac{16,2^{\circ}}{\beta}$	1,5348	1,5391	1,5380
MR_{α}	51,11	51,09	51,11
$\frac{MR_{\alpha}}{\text{oblicz. } ^1)}$	50,99		
MR_D	51,48	51,45	51,47
$\frac{MR_D}{\text{oblicz.}}$	51,48		
MR_{β}	52,25	52,36	52,38
$\frac{MR_{\beta}}{\text{oblicz.}}$	52,59		
$\frac{\text{Dysp.}}{H_{\beta} - H_{\alpha}}$	1,14	1,27	1,27

¹⁾ Wielkość MR obliczono, przyjmując dla pirydyny :

$$MR_{\alpha} = 23,89, MR_D = 24,07 \text{ i } MR_{\beta} = 24,55.$$

Dla azotu amidogrupy: 3,016, 3,213, 3,570 (interpol.) Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen (1923) II, 976, 986.

Własności chemiczne wspomnianych amidów nie wykazują żadnych cech odrębnych. Wszystkie trzy amidy są ciałami obojętnymi, odpornymi na działanie ługu, posiadającymi jednakowy stosunek względem rozpuszczalników.

Nadmienić należy, że kwasy pirydino-karbonowe: pikolinowy, nikotynowy i izonikotynowy różnią się bardzo między sobą, gdyż posiadają różną kwasowość oraz rozpuszczalność i t^0 topliwości; z chwilą zamiany na podstawione amidy kwasy te tracą swoje cechy charakterystyczne.

Własności fizjologiczne izomerycznych amidów dwuetylowych kwasów pirydynokarbonowych, będąc zasadniczo zbliżone, wykazują jednak pewne różnice, tak na przykład izomer „ α ” działa również na serce, tak jak i izomer „ β ” („koramina“), ale wpływa pobudzająco na system nerwowy, czem różni się od wspomnianego związku.¹⁾

Dwuetyloamid kwasu czterometrylopyrolinokarbonowego różni się od opisanych wyżej amidów szeregu pirydynowego silnie alkaliczną reakcją, co spowodowane jest obecnością pierścienia pyrolinowego. Działanie fizjologiczne²⁾ amidu tego nie przypomina wcale działania naserkowego „koraminy“.

Składam na tem miejscu moje serdeczne podziękowanie Pani Inż. M. Gedrojciównie za współpracę przy wykonaniu pewnych części niniejszego badania.

Styczeń 1931 r.

Laborat. Badawcze
Przemysł.-Handl. Zakł. Chemicz.
„Ludwik Spiess i Syn Sp. Akc.“

R é s u m é.

Par l'action de la diéthylamine sur les chloranhydrides des acides picolinique et isonicotinique on a obtenu les amides diéthyliques de ces acides. Ces composés sont très intéressants au point de vue pharmacologique, car ils sont isomères avec la „coramine” (amide diéthylique de l'acide nicotinique).

La *N*-diéthylamide de l'acide pirydino- α -carbonique (picolinique) a une temp. de fusion de 26 à 28° et une temp. d'ébullition de 122,5

¹⁾ Badania porównawcze amidów dwuetylowych kwasów pirydynokarbonowych prowadzi Prof. Dr. J. Supniewski (Zakład Farmakologii Uniwer. Jagiellońskiego).

²⁾ I. Hano i J. Supniewski, *Medycyna Warszawska* r. 1930, 571.

à 123,0° (3 mm); la *N*-diéthylamide de l'acide pirydino- γ -carbonique (isonicotinique) a une temp. de fusion de 22° à 24° et une temp. d'ébullition de 123,0° à 123,5°.

Avec la bromhydride de la dibromotriacétonamide et de la diéthylamide, on obtient d'après Pauly la *N*-diéthylamide de l'acide tétraméthylpyrolino-carbonique ayant une temp. de fusion de 33 à 34° et temp. d'ébullition de 129,5° à 130,0°.

Laboratoire de recherches des Usines
d'industrie chimique de Ludwik Spiess
et fils, Société par actions.

ZYGMUNT LEDÓCHOWSKI.

Studja w dziedzinie organicznych związków złota.

Etudes sur les composés organiques d'or.

(Otrzymano 15.1.31).

Zainteresowanie związkami złota szczególnie wzrosło wtedy, gdy pierwsze próby jego stosowania w leczeniu tuberkulicznym dały jakoby pomyślne wyniki. Początkowe usiłowania organicznego związania tego szlachetnego metalu datują się od roku 1908, kiedy powstają bromoetylowe jego połączenia. Związki tego rodzaju okazały się jednak bardzo nietrwale, rozkładały się bowiem, często nawet wybuchając, już w temp. 60° (1)¹⁾.

Poczęto więc stosować połączenia cyjanowe jako bardziej trwałe. Stwierdzono przytem, że wpływ terapeutyczny związków złota przypisać należy katalitycznemu działaniu złota metalicznego, powstałego w organizmie po rozpadnięciu się cząsteczki. W większości przypadków stwierdzono nadmierne wydzielanie metalicznego złota w wielu organach, jak śledziona, wątroba, nerki i t. d., co powodowało niedomagania organizmu, częstokroć groźniejsze od gruźlicy i sprowadzało niejednokrotnie katastrofę.

Poczęto więc dążyć w następnych syntezach do powiększenia części organicznej związku oraz wiązania jej ze złotem za pośrednictwem siarki i to się w zupełności udawało. Zwrócono też uwagę na wprowadzenie poszczególnych grup do organicznej części związku np. grupy kwasowej w celu nadania związkowi rozpuszczalności, aminowej i t. p.

W ten sposób powstało bardzo wiele związków organiczno-złotowych w postaci środków leczniczych, jak Aurocantan, Triphal, Sanochryzyna

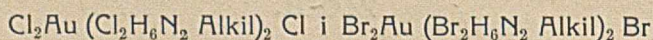
¹⁾ Cyfry w nawiasach oznaczają odsyłacz do literatury, podanej na końcu rozdziału wstępnego.

(Aurosan), Krysolgan, Solganal, Lopion, Aurocollargol, Allochryzyna, Aurotioglukoza.

W roku 1915 Karl Schmitz (2) tworzy związki złotowo-*N*-alkylo-sześćcio-metyleno-cztero-amino-chlorowcowo-cyjanowe, mianowicie:

1. $C_6H_{12}N_4CH_3Au(CN)_2Cl_2$.
2. $C_6H_{12}N_4C_2H_5Au(CN)_2Br_2$.
3. $C_6H_{12}N_4CH_3J \cdot 2J_2C_6H_{12}N_4CH_3Au(CN)_2$.

W następnym już roku (1916) zgłoszono patent, podany do szerszej wiadomości dopiero w r. 1922, a traktujący o tiofenolanach złota (3). Od r. 1921 poczynając, zjawia się coraz więcej prac tego rodzaju, zwłaszcza w literaturze patentowej, a więc pochodna sodowo-złotowa 1-karboksy-4-amino-2-tiofenolu (krysolgan) (4) i sól potasowa kwasu aurotio-salicylowego (5). W roku 1923 Gutbier otrzymał kilka związków o wzorze ogólnym:



przyczem w charakterze alkilu użył etanu, względnie propanu.

W tym samym roku Gilbert Morgan i Wilfrid Ledburg (8), badając działanie soli złotych i miedzi na dwutioetyl, tworzą pochodne chlorozłotowe o wzorze:



W r. 1925 w literaturze patentowej zostają ogłoszone związki złotowe pochodnych arsenobenzenu (9), posiadających grupy NH_2 lub grupy zawierające tlen np. $-CH_2.COOH$, $-CH_2.SO_3H$, $-CH_2.SO_3Na$, $-CO_2Na$, $-CH_2.CH(OH)CH_2(OH)$, $-SO_3H$. W tymże roku Prafulla Chandra Ray (10), badając wartościowość złota, tworzy jego pochodne, używając jako produktu organicznego — dwusiarczku dwuetylowego, dwutioetyloglikolu potasowego i siarczków dwuetylo-benzalowych. W jakiś czas potem (w r. 1926) poczęto stosować w lecznictwie „Aurophos“ (pochodna sodowo-złotowa kw. amino-arylo-fosfinowego i $H_2S_2O_8$) (11), którego właściwości toksyczne miały być jakoby znacznie mniejsze, aniżeli krysolganu. W tymże roku ukazuje się „Triphal“ ($C_6H_5.N.NHCS.AuCOONa2H_2O$), jako preparat złotowy, działający jakoby łagodnie. Na ten okres przypada również początek stosowania głośnej Sanochryzyny (12), o której powstała dosyć obfita literatura kliniczna.

Następnie pojawiają się związki złotowe sprzężone o wzorach: $N(C_2H_4NH_2)_3 \cdot 3HCl \cdot 3AuCl_3$ i $N(C_2H_4NH_2)_3 \cdot 4HCl \cdot 2AuCl_3$ (F. G. Mann i W. J. Pope) (13), złotowe połączenia podwójne kwasu tiohydantoinowego, tiobarbiturowego, tiobenzimidazolokarbonowego (M. Bockmühl, G. Ehrhartt i P. Fritzsche) (14), oraz połączenia o wzorze: $AuS \cdot CH_2 \cdot CH \cdot OH \cdot CH_2 \cdot SO_3Na$ (A. Lumière i F. Perrin) (15).

Pod koniec 1927 r. ukazuje się szereg merkaptydów złotych, mianowicie: kwasu tiobenzenosulfonowego, aminotiobenzenosulfonowego,

tionaftalenosulfonowego; dalej $\text{CH} \cdot (\text{SAu}) \cdot (\text{SO}_3\text{Na})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sól sodowa kwasu auromerkaptometanodwusulfonowego), sól potasowa kwasu 2-auromerkaptobenzoksazolo-6-sulfonowego i sól dwusodowa połączenia tiozłotowego o wzorze: $\text{C}_8\text{H}_8(\text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na})^4 (\text{SAu})^2 (\text{SO}_3\text{Na})^1$ („Solganal”) (Schering — Berlin) (16).

W tymże czasie zostaje ogłoszony jednocześnie przez firmę „Leopold Cassella i S-ka i firmę J. G. Farbenindustrie A. G.” patent pod tyt.: „Herstellung beständiger sterilisierbarer Lösungen von Komplexen Goldadditionsprodukten der p. dialkylamino-arylphosphinigen Säuren” (17). Niemal równocześnie firma „Farbenindustrie Akt. Ges.” patentuje związki złotowe szeregu tiobenzimidazolu (18), a firma „Schering” — związek o wzorze (19): $\text{AuS} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$, oraz sól kwasu 4-amino-2-auromerkaptobenzeno-1-karbonowego (analogiczny związek opatentowany został w r. 1921 przez firmę „M. Lucius & Brüning”). W Anglii Isidore Elkanach Balaban i Harold King — opatentowali pochodne złotowe tioglioksaliny (20): $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{SAu}$; $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{SAu}$.

Wreszcie firma „Schering” patentuje sól dwusodową kwasu- β -imino-metylenosiarczyno- α -aurotioetanosulfonowego (21).

Obfity w rezultaty w tej dziedzinie również był rok 1928. Praca G. T. Morgana i Fr. H. Burstalla nad sprzężonymi związkami soli etylenotiokarbamidu jedno- i dwuwartościowych metali, dała preparaty złotowe związków szeregu karbamidowego (22). Ponadto H. Schmidt oddaje lecznictwu przeciwtybetycznemu t. zw. „Lopion” (pochodna sodowo-złotowa kwasu allilotiomicznikowo-benzoowego). Środek ten ma być 10 razy mniej toksyczny od krysolganu i znacznie mniej trujący od „Triphalu”. Wreszcie w r. 1929 firma „J. G. Farbenindustrie” patentuje izomer „Lopionu” i 2 połączenia złotowe szeregu tiobenzimidazolowego. Czynione też były z pewnym rezultatem próby stworzenia związków złotych tioglukozy (31) i białka. Z innych połączeń obok Sanochryzyny znane są preparaty złota koloidalnego, jak np. Aurocollargol.

St. Weil i S. Rosenblum ówna starali się wprowadzić złoto do pierścienia benzenowego, jednak próby te nie dały pozytywnego wyniku pod względem wydajności, któraby umożliwiła wykonanie farmakologicznych prób.

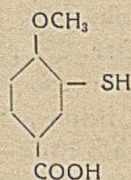
Uwzględniając powyższe dane, chciałem zbadać warunki w jakich utworzyłyby się mogły takie pochodne złota, któreby były jednocześnie pochodną gwajakolu, używanego w lecznictwie w przypadkach chorób płucnych, a któreby poza tym, dzięki odpowiedniemu podstawieniu, posiadały pewne cechy dodatnie (rozpuszczalność, względnie niewielką toksyczność).

W tym celu przede wszystkim na tiogwajakol działałem chlorkiem złotawym i chlorkiem złotowym, i w pierwszym przypadku otrzymałem

aurotiogwajakol, w drugim—związek o wzorze $C_6H_4(OCH_3)S.AuCl_2$, który pod wpływem ogrzewania w wodzie przechodzi w związek o wzorze: $[C_6H_4(OCH_3)S]_3Au$.

Zamierzając wprowadzić do powyższych związków grupę karboksylową, posługiwałem się, jako produktem wyjściowym — kwasem aminoanizowym. Po zdwuazowaniu tegoż i podstawieniu grupy dwuazowej — grupą etylo-ksantogenową, otrzymałem nieznaną jeszcze kwas ksantogeno-3-metoksy-4-benzoesowy.

Zmydlenie tego kwasu nadmiarem alkoholowego ługu potasowego prowadziło do merkaptanu., o wzorze:



I ten merkaptan dał mi związek złotawy: $C_6H_3(OCH_3)(COOH)SAu$, związek chlorozłotowy: $C_6H_3(OCH_3)(COOH)SAuCl_2$, i związek złotawy o wzorze: $[C_6H_3(OCH_3)(COOH)S]_3Au$.

Interesujący przytem jest fakt, że związek chlorozłotowy, w kwaśnym środowisku na świetle przechodzi w związek złotawy o wzorze: $C_6H_3(OCH_3)(COOH)SAu$, natomiast ogrzewany z wodą daje (jak i związek chlorozłotowy tiogwajakolu) — związek złotawy o wzorze: $[C_6H_3(OCH_3)(COOH)S]_3Au$.

W celu wprowadzenia do tiogwajakolu grupy aminowej, posługiwałem się jako produktem wyjściowym nitroanizydyną.

Po jej zdwuazowaniu, i podstawieniu grupy dwuazowej — grupą etyloksantogenową otrzymałem nieopisany dotychczas ksantogenian *o*-metoksy-*p*-nitrofenylowy. Redukcja tego związku dała — aminotiogwajakol, oraz w następstwie jego pochodne: chlorozłotową i złotawą.

Niestety, nie byłem w możności tak, jak zamierzałem, przetworzyć aminotiogwajakolu na odpowiednią pochodną mocznikową (przypuszczalnie obdarzoną mniejszą toksycznością w porównaniu z odpowiednią aminą), gdyż wydajność otrzymywanych produktów była tak nieznaczna, że o dalszem ich przekształcaniu nie mogło być mowy.

L I T E R A T U R A .

1. W. Pope and Ch. Stanley Gibson, Journ. of The Chem. Soc. 91, 2061 (1907).
2. K. H. Schmitz Kl. 12 p. Nr. 284234 (1913, 1915).
3. Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning.
4. P. Ang. 157853 z r. 1921.
5. Pat. Ang. 157226 z r. 1921.

6. A. Gutbier, Zeit. f. anorg. u. allg. Ch. 129, 89.
7. Smith, Georg Mc. Phail, Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 1769 (1922).
8. Gilbert T. Morgan and Wilfrid Ledburg, Journ. Chem. Soc. London 121, 2882 (1922).
9. Pat. austr. 99684 z r. 1924.
10. Prafulla Chandra Ray, Quaterly Journ. Indian. Chem. Soc. 1, 63 (1924) C. 1925 1, 488.
11. L. Cassella et Co., D. R. P. 397813, — C. 1924, II, 1871.
12. Pat. ang. 253946 z 1926 r. H. Brown. Journ. Amer. Chem. Soc. 49, 958.
13. F. G. Mann and W. J. Pope, Proc. of the Royal Society of London, Ser. A. 109, 444 (1925).
14. A. P. 1558584 z r. 1924.
15. Lumière et F. Perrin, Compt. rend. 184, 289.
16. A. P. 1633626 z r. 1925.
17. L. Cassella i Ska, D. R. P. 397813.
18. Pat. 118392 z 1923 r.
19. Pat. ang. 265777, z r. 1926.
20. J. E. Balaban and King, Journ. Chem. Soc. London 1927, 1858.
21. P. ang. 270729 z r. 1927.
22. G. I. Morgan und Burstall, C. 1928 I. 1639.
23. Oddo, Boll. Chem. farmac. 67, 3—4 (C. 1928.I.1790).
24. Holl. P. 18477 z r. 1925.
25. G. Malcom Dyson, Pharm. Journ, 123 249 21/9.
26. Szw. P. 125640 z r. 1927.
27. Szw. P. 125375 z r. 1927.
28. Szw. P. 125127 z r. 1927.
29. Szw. P. 124867 z r. 1926.
30. D. P. R. 474620 z r. 1927.
31. C. 1929 II. 1429.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

I.

*Tiogwajakol.*¹⁾

Z 12 g *o*-anizydyny przedestylowanej w temp. 218—220° tworzymy jej chlorowoderek przy użyciu 24 cm³ stęż. kw. solnego i 75 cm³ wody. Otrzymany produkt wstawiamy do mieszaniny wody z lodem. Jednocześnie przyrządzamy roztwór 7,2 g azotynu sodowego w 18 cm³ wody i również oziębiamy do temp. 0°. Teraz oziębiony chlorodek *o*-anizydyny dwuazujemy oziębionym roztworem azotynu sodowego.

Z kolei rozpuszczamy 125 g ksantogenjanu etylopotasowego w 100 cm³ wody i do roztworu tego, utrzymując go w temp. 85—90°, wprowadzamy małemi porcjami w ciągu godziny roztwór dwuazowy.

Z otrzymanej mieszaniny oddzielamy przy pomocy rozdzielacza produkt oleisty, ekstrahujemy go na zimno 87 cm³ alkoholu, pozostałość znowu

¹⁾ Ber. 39, 1348.

rozpuszczamy w 87 cm³ alkoholu na ciepło i każdy z wyciągów ogrzewamy oddzielnie przez 8 godz. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną, wsepawszy uprzednio do nich po 25 g sproszkowanego wodorotlenku potasowego.

Zawartość obydwu kolb przelewamy do odpowiedniej wielkości kolby okrągłodennej, zakwaszamy stęż. kw. solnym i po dodaniu pyłku cynkowego, poddajemy destylacji z parą wodną.

Z destylatu oddzielamy wyciąg eterowy, eter odparowujemy i otrzymany merkaptan destylujemy w temp. 218—220°.

Należy zaznaczyć, że sam merkaptan przy destylacji przechodził w postaci klarownego jasno-żółtego płynu, który jednak w odbieralniku tracił barwę i klarowność.

Chlorek złotawy otrzymywałem według Hoffmanna przez ogrzewanie chlorku złotowego w temp. 185° w strumieniu CO₂. AuCl₃ topi się oddając Cl₂, wreszcie zestala się; po roztarciu otrzymuje się jasno-żółty proszek.

Tiogwajakolan chlorozłoty.

Do roztworu eterowego tiogwajakolu dolewamy roztworu eterowego AuCl₃. Występuje prawie zaraz osad, powoli opadający na dno. Jest biały, serowaty, nie rozpuszcza się w eterze i alkoholu nawet na gorąco. Jakościowe badanie metodą Beilsteina na chlor dało wynik pozytywny. Ilościowe oznaczenie złota pozwala przypuszczać, że reakcja przebiega w następujący sposób:



Analiza.

Substancji wzięto:	Złota otrzymano:	Otrzymano:	Obliczono: dla C ₇ H ₇ OCl ₂ S ₃ Au
I. 0,00415 g	0,00196 g	47,2%	48,52%
II. 0,02585 g	0,01255 g	48,54%	"
III. 0,0482 g	0,02345 g	48,65%	"

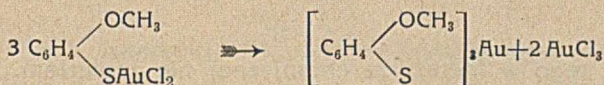
Trój-tiogwajakolan⁺złota.

Jeżeli poprzedni preparat ogrzejemy w wodzie, płyn burzy się i zjawisko to trwa nawet, gdy ogrzewanie przerwiemy, przyczem substancja, ogrzewana w wodzie, zmienia nieco barwę i objętość. Analiza otrzymanego preparatu dała wyniki, odpowiadające wzorowi (C₆H₄.OCH₃.S)₃Au.

W przesączu, zadany m lugiem potasowym, powstawał powoli bardzo niewyraźny, dopiero nazajutrz zupełnie widoczny osad, podobny do osadu wodorotlenku żelazowego, a więc zapewne wodorotlenek złotowy. Osad

ten osiadł lekko na dnie próbówki. Po odsączeniu i spaleniu została na porcelanie żółta metaliczna powłoka złota.

Możnaby stąd wnioskować o następującym przebiegu reakcji:

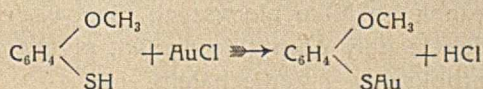


A n a l i z a .

Substancji wzięto:	Złota otrzymano	Otrzymano	Obliczono: dla $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{S}_3\text{Au}$
I. 0,0361 g	0,0117 g	32,44%	32,08%
II. 0,0382 g	0,0123 g	32,19%	32,08%

Tiogwajakolan złotawy.

Do eterowego roztworu tiogwajakolu dolewamy szybko świeżo przygotowany roztwór eterowy chlorku złotawego (AuCl). Opada prawie zaraz osad ciemno buraczkowej barwy. Wysuszony na talerzu trochę jaśnieje i staje się podobny wyglądem do pleśni. Jest b. lekki. Analiza wykazała I 58,66% i II 58,45% złota. Reakcja więc niewątpliwie zaszła według wzoru:



Należy podkreślić, że do wytworzenia tego preparatu trzeba używać roztworu AuCl bezpośrednio przed reakcją przygotowanego, gdyż chlorek złotawy, szczególnie wilgotny, na świetle i na powietrzu rozkłada się, wydzielając metaliczne złoto i częściowo przechodząc w AuCl₃.

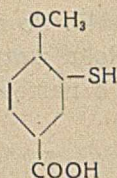
Analiza tiogwajakolanu złotawego:

Substancji wzięto:	Złota otrzymano:	Otrzymano:	Obliczono na $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{SAu}$
I. 0,0382 g	0,0224 g	58,66%	58,63%
II. 0,0532 g	0,0311 g	58,45%	"

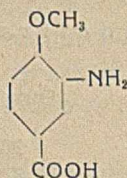
II.

Wprowadzenie grupy kwasowej — COOH do otrzymanych w części I pochodnych złotawych i złotawych tiogwajakolu.

Do otrzymania wspomnianych preparatów złotowo-(awo) organicznych, zawierających grupę karboksylową, użyłem jako związków wyjściowych: chlorku złotawego, chlorku złotawego i kwasu o wzorze:



Związku tego w literaturze chemicznej nie znalazłem. Otrzymałem go z kw. amino-anyżowego:



Po zdwuazowaniu tegoż, podstawieniu grupy dwuazowej grupą etyloksantogenową i zmydleniu, należy oczekiwać utworzenia się wspomnianego związku, a mianowicie kwasu tiogwajakolo-*p*-karbonowego.

Kwas amino-anyżowy, znany w literaturze chemicznej, można otrzymać podług Zinina¹⁾ z kwasu nitroanyżowego, ostatni zaś z kwasu anyżowego²⁾.

Grupę COOH z racji spodziewanych trudności należało zestryfikować.

Ponieważ jednak po kilku pierwszych niepowodzeniach, dwuazowanie i następne reakcje dały pomyślne wyniki, przeto wspomnianego etylowania grupy karboksylowej zaniechałem.

Kwas 3-nitroanyżowy. $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{NO}_2) \cdot (\text{COOH})$.

Wkraplamy jedną część olejku anyżowego do 10 części ciepłego kw. azotowego (c. wł. 1,4), ogrzewamy krótko aż do wrzenia, następnie wytrącamy wodą. Osad wyciągamy amonjakiem i przekrystalizowaną sól amonjakałną rozkładamy zapomocą HCl³⁾.

Małe igły po krystalizacji z wody, duże kryształy z alkoholu; p. t. 186 — 187° (Salkowski). Trudno rozpuszczalne w gorącej wodzie, łatwo w gorącym alkoholu i eterze.

Kwas aminoanyżowy.

Kwas nitroanyżowy, rozpuszczony w alkoholu nasyconym amonjakiem, redukujemy siarkowodorem;⁴⁾ Otrzymaną sól amonową kwasu aminoanyżowego zadajemy kwasem octowym i oczyszczamy kwas amino-

¹⁾ Zinin, A. 91. 327.

²⁾ Laurent, Berz. Jahresb, 23. 416. Cahours A. 41. 71-D.

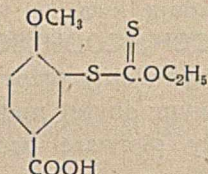
³⁾ Salkowski, A. 136. 6.

⁴⁾ Zinin, An. 91, 327.

anyżowy, gotując jego wodny roztwór z węglem zwierzęcym¹⁾. Długie, cienkie czworościenne pryzmaty (z wody). P. t. 180 — 181°. Rozpuszczalny w 800 częściach wrzącej wody.

Slabo rozpuszczalny w alkoholu, trudno w eterze.

Kwas ksantogeno-3-metoksy-4-fenylokarbonowy.



Przekryształizowany kwas aminoanyżowy rozpuszczamy w alkoholu na ciepło, przesączamy, zakwaszamy obliczoną ilością stężonego (37%-ego) kwasu solnego i dwuazujemy nieco większą niż obliczoną ilością azotynu sodowego (oczywiście, po uprzedniem oziębieniu w mieszaninie wody z lodem, zarówno alkoholowego roztworu kw. aminoanyżowego, jak i wodnego roztworu azotynu sodowego). Obecność związku dwuazowego stwierdzamy zapomocą barwnej reakcji w próbie z R-kwasem, rezorcyną i β-naftolem.

Po zdwuazowaniu wlewamy roztwór związku dwuazowego małemi porcjami do wodnego roztworu ksantogenianu etylopotasowego (25 g ksantogenianu na 20 cm³ wody). Roztwór ksantogenianu winien być w nadmiarze i powinien być ogrzany na łaźni wodnej do temp. 85°—90°.

Po wlaniu całego roztworu ogrzewamy jeszcze około 10 min., następnie zadajemy roztwór 10%-ym kwasem solnym aż do reakcji kwaśnej. Płyn mętnieje, wreszcie opada dosyć obfity osad obok niewielkiej ilości oleju, zbierającego się na dnie naczynia. Olej oddzielamy przy pomocy rozdzielnicy, pozostałość przesączamy. Osad przekryształizujemy z alkoholu, rozpuszczając go w alkoholu, dodając wody aż do wytrącenia, ponownie rozpuszczając mieszaninę na ciepło i pozostawiając ją do kryształizacji.

W krótkim czasie, zwłaszcza po oziębieniu, wypadają jasno-cieliste kryształy o p. t. 185 — 186°, łatwo rozpuszczalne w alkoholu, eterze, ługu i sodzie, b. trudno w wodzie.

Odrobina tego osadu prażona na kawałku porcelany na małym płomieniu stapiała się, zapalała wyraźnie niebieskim płomieniem, któremu towarzyszył zapach SO₂, później ulegała zwęgleniu, wreszcie spalała się bez śladu. Osad ten po wysuszeniu w eksykatorze, poddany analizie na węgiel i wodór, dał następujące wyniki:

¹⁾ Cahours, A. 109, 21.

Analiza.

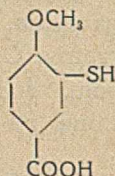
Substancji wzięto:	Otrzymano:		Otrzymano :		Obliczono dla	
	CO ₂	H ₂ O	C	H	C ₁₁ H ₁₂ O ₄ S ₂ :	
I. 0,1515 g	0,2725 g	0,0540 g	49,05%	3,99%	48,52%	4,41%
II. 0,1717 g	0,3042 g	0,0641 g	48,33%	4,18%	48,52%	4,41%
III. 0,1051 g	0,1883 g	0,0430 g	48,85%	4,44%	48,52%	4,41%

Wyniki analizy odpowiadają kwasowi ksantogeno-3-metoksy-4-benzoesowemu o wzorze: C₆H₃(OCH₃)(COOH).SCS.OC₂H₅.

Tem sam preparat otrzymujemy przez dwuazowanie kwasu aminoanizowego azotynem amyłowym; do tej metody dwuazowania trzeba się było uciec początkowo, gdy pierwsze próby dwuazowania azotynem sodowym nie udały się.

Po zdwuazowaniu azotynem amyłowym alkoholowego roztworu kwasu aminoanizowego, zakwaszonego obliczoną ilością stężonego kwasu solnego i po wlaniu roztworu dwuazowego małymi porcjami do roztworu ksantogenianu etylopotasowego, wykryły się z otrzymanej mieszaniny, po jej przesączeniu, dopiero po dłuższym staniu długie bezbarwne igły. Igły te, spalone na kawałku porcelany, zostawiały białą masę, prawdopodobnie tlenku potasu; rozpuszczone w wodzie, po dodaniu 10%-ego kwasu solnego, dawały osad, który po przekryształowaniu i wysuszeniu wykazał p. t. 185° i własności omówionego już wyżej związku.

Kryształy więc, z których przez zakwaszenie preparat ten został otrzymany, były prawdopodobnie solą potasową, wytworzoną wskutek długotrwałego działania ksantogenianu etylopotasowego, lub też podczas dolewania związku dwuazowego do roztworu etyloksantogenianu potasowego w temp. 85°.

Karboksytiogwajakol.

Otrzymany ester rozpuszczamy w alkoholu, dodajemy duży nadmiar sproszkowanego wodorotlenku potasowego i ogrzewamy w kolbie okrągłodennej w ciągu 9-ciu godzin na łaźni wodnej. Po skończonym ogrzewaniu, oddestylowujemy alkohol na łaźni wodnej, dodając od czasu do czasu wody; następnie do utworzonego, naskutek zmydlającego działania ługu, wodnego roztworu soli potasowej karboksytiogwajakolu dodajemy 10%-ego kwasu solnego do reakcji wyraźnie kwaśnej. Wówczas opada lekki kłaczkowaty osad wolnego merkaptanu, trudno rozpuszczalny w wodzie, bardzo łatwo w eterze i alkoholu.

Ten karboksytiogwajakol wypada bezpostaciowo z rozcieńzonego alkoholu. Nie topi się. Rozkłada się w temp. około 220°. Wytracony z rozcieńzonego alkoholu i wysuszony na talerzu kaolinowym, dał procentową ilość węgla i wodoru, odpowiadającą wzorowi: $C_6H_3(OCH_3) \cdot (COOH)(SH) + \frac{1}{2} H_2O$.

Mikroanaliza.

Substancji wzięto:	Otrzymano:		Otrzymano:		Obliczono dla	
	CO ₂	H ₂ O	C	H	C ₈ H ₈ O ₃ S + 1/2 H ₂ O	C H
2,492 mg	4,554 mg	1,054 mg	49,83%	4,73%	49,74%	4,66%

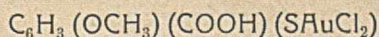
Karboksytiogwajakolan chlorozłotowy.

Eterowy roztwór karboksytiogwajakolu, po dodaniu eterowego roztworu AuCl₃, daje cielisto-żółty osad, który po wysuszeniu i zanalizowaniu dał następujące wyniki:

Analiza:

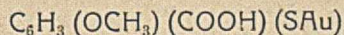
Substancji wzięto:	Złota otrzymano:	Otrzymano:	Obliczono dla C ₈ H ₇ O ₃ SCl ₂ Au
I. 0,0407 g	0,0179 g	43,97%	43,77%
II. 0,0625 g	0,0272 g	43,52%	"

Wyniki te odpowiadają związkowi o wzorze:



Karboksytiogwajakolan złotawy.

Karboksytiogwajakolan chlorozłotowy, nieodsączony natychmiast, zmienia po pewnym czasie (wystarczy godzina, a nawet mniej) barwę swą na buraczkową. Tak zmieniony związek, odsączony po tej przemianie, wysuszony i spalony dał wyniki, odpowiadające wzorowi:



Analiza.

Substancji wzięto:	Złota otrzymano:	Otrzymano:	Obliczono dla C ₈ H ₇ O ₃ SAu
0,0176 g	0,0091 g	51,70% Au	51,84% Au

Takie samo ciało i o takiej samej zawartości złota otrzymałem po zlanu eterowego roztworu karboksytiogwajakolu z eterowym roztworem AuCl (bezpośrednio przed reakcją przygotowanego). Oznaczyłem w niem złoto i otrzymałem następujące cyfry:

Analiza.

Substancji wzięto:	Złota otrzymano:	Otrzymano:	Obliczono dla $C_8H_7O_3S_3Au$
0,0325 g	0,0168 g	51,69% Au	51,84% Au

Sole omawiane otrzymywałem w świetle dziennym.

Trój-Karboksytiogwajakolan złotowy.

Karboksytiogwajakolan chlorozłotowy szybko odsączony i ogrzany w wodzie do wrzenia zmienia barwę na szarą; zmienia się jego wygląd. Po odsączeniu, wysuszeniu i spaleniu otrzymałem ilość złota, odpowiadającą preparatowi o wzorze: $[C_6H_3(OCH_3)(COOH)S]_3Au$.

Analiza.

Substancji wzięto:	Złota otrzymano:	Otrzymano:	Obliczono dla $C_{21}H_{21}O_9S_3Au$
0,0030 g	0,0008 g	26,66% Au	26,40% Au

Z wodnego roztworu soli sodowo-złotowej tego związku po 2-ch dniach stania nie zauważyłem wydzielania się metalicznego złota.

Wszystkie sole powyższe rozpuszczalne są w ługu i w wodnym roztworze Na_2CO_3 .

III.

*Wprowadzenie grupy aminowej do pochodnych tiogwajakolu.**Orto-acetylo-anizydyna* ¹⁾.

Autor przepisu na preparowanie orto-acetylo-anizydyny zaleca ogrzewanie w ciągu 3-ch godzin anizydyny z kwasem octowym lodowatym; otrzymany w ten sposób produkt należy raz przekrystalizować z wody. Bliższych szczegółów brak. Ponieważ, postępując w ten sposób, nie otrzymałem zadowolającej wydajności i preparat nie był dość czysty, przeto w metodzie, podanej w „Berichten” wprowadziłem niewielkie zmiany. Postępowałem mianowicie w następujący sposób:

Świeżo przedestylowaną orto-anizydynę zalewałem w obszernej kolbie dużym nadmiarem lodowatego kwasu octowego i ogrzewałem na łaźni piaskowej w ciągu około 6 godzin, utrzymując płyn w nieznacznym wrzeniu. Po ostygnięciu i zadaniu zimną wodą wypada osad orto-acetyloanizydyny. Po odsączeniu i zagotowaniu w wodzie z węglem kostnym, otrzymuje się bezbarwne igły o p. t. 78°.

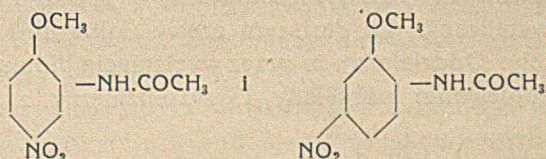
¹⁾ Ber. 15, 1685.

*Nitro-orto-anizydyna*¹⁾.

Thann otrzymuje nitro-orto-anizydynę przez nitrowanie *o*-acetylo-anizydyny kwasem azotowym w obecności lub bez kwasu octowego lodowego i oddziela powstałe 2 izomery przez ogrzewanie z 25%-ym kwasem siarkowym. Ponieważ reakcje nie zachodzą tak łatwo, jakby z tego lakonicznego przepisu wynikać mogło, przeto podaję dokładniejszy opis czynności, związanych z otrzymaniem pochodnej nitrowej acetylo-*o*-anizydyny.

Przekryształowaną orto-acetylo-anizydynę nitruję w ten sposób, że na każdy gram acetylo-anizydyny biorę około 10 cm³ kwasu azotowego o c. wł. 1,4. Należy to zrobić w niewielkiej kolbie Erlenmeyera małemi porcjami (obawa eksplozji). Po zadaniu więc acetylo-anizydyny kwasem azotowym, zawartość kolbki skłócamy; acetylo-anizydyna rozpuszcza się, przyczem mieszanina ogrzewa się, płyn w kolbie (stałe mieszany) zabarwia się na żółto, wreszcie całkowita zawartość kolby tężeje na masę. Jeżeli kolbka ogrzewa się zbyt mocno, studzi się ją wodą, jeżeli zaś rozgrzanie kolbki wcale nie następuje, należy reakcję zapoczątkować przez ostrożne ogrzanie na łaźni piaskowej, lub wprost na małym płomieniu.

Otrzymaną w ten sposób nitro-acetylo-anizydynę zadajemy wodą, przesączamy na sączku Büchnera i osad przemywamy wodą. Jest to mieszanina 2-ch związków: meta—i para-nitro-ortoacetylo-anizydyny:



W celu zmydlenia i oddzielenia ich od siebie ogrzewany otrzymany osad z 25%-ym kwasem siarkowym aż do rozpuszczenia i roztwór zostawiamy na noc. Wówczas z roztworu wypadają b. ładne ciemno-fioletowe kryształy związku meta, już zmydionego, podczas gdy para-nitro-orto-anizydyna zostaje w roztworze. Po ostrożnem zadaniu 10%-ym ługiem sodowym do reakcji obojętnej wypada i ten związek w postaci żółtego b. lekkiego osadu. Krystalizuje się z gorącej wody.

Ksantogonian o-metoksy-p-nitrofenylowy.

Do 20 g przekryształowanej z wrzącej wody para-nitro-ortoanizydyny (1-metoksy-2-amino-5-nitro-benzen p. t. 139°) dodajemy mieszaninę 50 cm³ stęż. kwasu solnego i 150 cm³ wody, słabo ogrzewamy i sączymy przez watę. Przesącz dwuazujemy roztworem 14 g azotynu sodowego w 36 cm³ wody, utrzymując obydwia płyny w temp. 0°.

¹⁾ Thann, (Patentbl. 19.624 DRP 98637 5/10 97).

Mieszaninę dwuazową wlewamy następnie do roztworu 250 g etyloksantogenianu potasowego w 200 cm³ wody, utrzymując płyn w temp. 85°. Robimy to małymi porcjami w ciągu około 1 godziny, dobrze mieszając przed i po każdorazowym wleaniu.

Tworzą się ciemne ciężkie krople oleiste, opadające na dno naczynia.

Olej należy oddzielić przez dekantację, wyklócić z eterem, eter odparować i pozostały olej oddzielić w rozdzielaczu od wody, której zazwyczaj pewna ilość rozpuszczona jest w eterze.

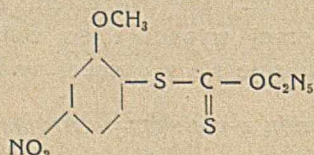
Nieznaczną ilość tego oleju można jeszcze otrzymać przez zadanie mieszaniny z nad oleju 10%-ym kwasem solnym. Zawartość naczynia trzeba z kolei wyklócić z eterem, wyciąg eterowy ogrzać na łaźni wodnej do 90°, połączywszy uprzednio kolbę destylacyjną z chłodnicą wodną i odbieralnikiem. Pozostały w kolbie olej oddzielamy jeszcze od wody, i łączymy z poprzednią porcją.

Olej ten ma barwę ciemno-żółtą, a w grubej warstwie prawie czarną; jest nieprzezroczysty, nierozpuszczalny w wodzie, bardzo trudno rozpuszcza się w alkoholu, łatwo w eterze.

Przy próbie destylacji zarówno pod ciśnieniem zwykłym, jak i zmniejszonym rozkłada się, przyczem wydzielają się żółte, ciężkie dymy o wstrętnej woni.

Niewielką ilość tego oleju suszymy następnie w ciągu około 2-godzin w suszarce wodnej, poczem zostawiamy w spokoju, w niższej temperaturze do krystalizacji. Po dłuższym czasie (kilka dni) wypadają przezroczyste kryształy. Oddzielamy je przez wyciśnięcie bibułą lub wysuszenie na talerzu z niepolewanej porcelany i krystalizujemy z alkoholu w następujący sposób.

Rozpuszczamy je w alkoholu, słabo podgrzewając i zadajemy ostrożnie wodą do wytrącenia osadu, mieszaninę znów rozpuszczamy na ciepło i zostawiamy tak na noc lub dłużej. Wypadają drobne igły o jasno-żółtym zabarwieniu i p. t. 77°—78°. Kryształy te, poddane analizie, dały wyniki, na podstawie których należy omówionemu już związkowi przypisać wzór:



Analiza:

Użyto Substancji:	Otrzymano:		Znaleziono:		Obliczono dla C ₁₀ H ₁₁ O ₄ NS ₂	
	CO ₂	H ₂ O	C	H	C	H
I. 0,1235 g	0,2002 g	0,0441 g	44,17%	4,00%	43,95%	4,02%
II. 0,1472 g	0,2363 g	0,0531 g	43,78%	4,03%	"	"

Wydajność czystego ksantogenu *o*-metoksy-*p*-nitrofenylowego bardzo mała.

Amino-tiogwajakol.

22 g otrzymanego oleju, z którego przez krystalizację otrzymuje się ksantogenu *o*-metoksy-*p*-nitrofenylowy, wlewamy do mieszaniny 150 cm³ alkoholu i 60 g wodorotlenku potasowego sproszkowanego i ogrzewamy na łaźni wodnej w okrągłodennej pyreksowej kolbie pod chłodnicą zwrotną w ciągu 16 godzin. Zawartość kolby zadajemy następnie 10%-ym H₂SO₄ do reakcji kwaśnej; wydziela się obfity osad szaro-żółtej barwy o wstrętnej woni (trzeba pracować w masce ochronnej), składający się prawdopodobnie z merkaptanów, w których grupa nitrowa została przypuszczalnie zredukowana w przeważającej części na związek azoksy. (Nie wyłączone jednak jest i to, że redukcja pod wpływem nadmiaru KOH i czasu trwania zmydlenia posunęła się i dalej, dając związek hydrazowy, lub nawet aminę. W każdym razie po zdwuazowaniu próbki tego osadu azotynem sodowym otrzymałem barwne reakcje z β-naftolem i rezorcyną; pozatem stwierdziłem w produkcie redukcji obecność H₂SO₄, zapewne związanego z substancją organiczną). Nie udało się niestety, oczyścić otrzymanego osadu. Przypuszczając, że w każdym razie powinien znajdować się tam związek o grupie azoksy, zwykle otrzymywany ze związków nitrowych pod wpływem działania na nie alkoholowego roztworu wodorotlenku potasowego, poddałem omawiany osad dalszej redukcji w sposób opisany poniżej.

Osad otrzymany przez zakwaszenie zmydłonego już ksantogenu *o*-metoksy-*p*-nitrofenylowego poddajemy redukcji cynkiem i kwasem solnym. Robimy to w obszernej kolbie pyreksowej.

Na 12 g cynku w blaszkach wsypujemy 10 g osadu i małymi porcjami dolewamy stęż. kwasu solnego, stale mieszając zawartość kolby.

W razie znacznego rozgrzania się, oziębamy kolbę zimną wodą. Gdy reakcja słabnie, dolewamy następną porcję kwasu solnego. Postępujemy w ten sposób, dopóki całkowita ilość osadu nie rozpuści się na klarowny płyn. Następnie otrzymany roztwór zadajemy rozcieńczonym roztworem wodorotlenku sodowego do reakcji obojętnej lub słabo alkalicznej, zkolei mieszaninę zakwaszamy kwasem octowym i poddajemy destylacji z parą wodną. Przechodzą do odbieralnika, chłodzonego zimną wodą b. ciężkie, bezbarwne krople oleiste o charakterystycznej merkaptanowej woni. Zawartość odbieralnika należy wyklócić z eterem i wyciąg eterowy poddać destylacji dla odpędzenia eteru.

Otrzymany olej (amino-tiogwajakol) daje się dosyć łatwo dwuazować azotynem sodowym, co stwierdzono przez otrzymanie barwnych reakcji z β-naftolem, rezorcyną i R-kwasem (różowe, żółte, zielone). Prawdopo-

dobnie roztwór, otrzymany bezpośrednio po redukcji cynkiem i kwasem solnym, można poddać destylacji z parą wodną bez zubożenia ługiem i zakwaszenia kwasem octowym z racji słabej zasadowości aminotiogwajakolu (obecność grupy merkaptanowej zmniejsza zasadowość grupy aminowej), a więc nietrwałości jego chlorowodoru; próbka użyta w tym celu była jednak tak mała, że otrzymałem w odbieralniku tylko zmętnienie wody (no i, naturalnie, charakterystyczną silną woń, „merkaptanową“, taką samą jak i w próbie głównej); wyciąg zaś eterowy z eterowym roztworem chlorku złota dał również tylko pociemnienie roztworu.

Amino-tiogwajakolan chlorozłotowy.

Roztwór eterowy aminotiogwajakolu, zadany świeżo przygotowanym eterowym roztworem chlorku złotowego, daje po kilku minutach, a po słabem ogrzaniu nieco prędzej, osad ciemno-popielaty, prawie czarnej barwy, opadający na dno naczynia (kolby Erlenmeyera).

Odsączony, starannie przemyty eterem, wysuszony i spalony w tygielku dał ilość złota, odpowiadającą związkowi o wzorze: $C_6H_3(OCH_3)(NH_2).S.AuCl_2$.

A n a l i z a .

	Użyto substancji:	Otrzymano złota:	Znaleziono:	Obliczono dla $C_6H_3ONSCl_2Au$
I.	0,0254 g	0,0118 g	46,45%	46,79%
II.	0,0365 g	0,0169 g	46,30%	46,79%

Roztwór eterowy zostaje przytem zabarwiony na bardzo ciemny kolor. Prawdopodobnie pod wpływem $AuCl_3$ tworzy się najpierw związek o wzorze: $C_6H_3(OCH_3)(NH_2.HCl)(S.AuCl_2)$ który po ogrzaniu, odsączeniu i wysuszeniu przechodzi w przeważnej części w związek o wzorze: $C_6H_3(OCH_3)(NH_2)(S.AuCl_2)$. Stąd zapewne rezultaty analityczne niższe od spodziewanych. Możliwe, iż duże straty zachodzą również z powodu prawdopodobnej dosyć znacznej rozpuszczalności, czem należy tłumaczyć silne zabarwienie rozpuszczalnika.

Zbyt małe ilości otrzymanego aminotiogwajakolu nie pozwoliły na bardziej szczegółowe zbadanie ostatnich związków.

Amino-tiogwajakolan złotawy.

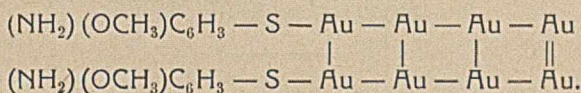
Ten sam roztwór eterowy aminotiogwajakolu z eterowym roztworem $AuCl$ (b. szybko bezpośrednio przed reakcją przygotowanego) dał nieznaczny osad barwy brązowej. Po odsączeniu, przemyciu i wysuszeniu osad ten staje się prawie całkowicie czarny.

A n a l i z a .

Użyto substancji:	Otrzymano złota:	Znaleziono:	Obliczono dla $C_7H_5ONS Au$
0,0185 g	0,0103 g	55,67% Au	56,12% Au

Wyniki analityczne odpowiadają więc związkowi o wzorze: $C_6H_3(OCH_3) \cdot (NH_2) \cdot SAu$.

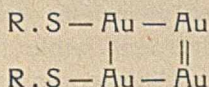
Gdy eterowy roztwór aminotiogwajakolu zadałem nadmiarem alkoholowego roztworu chlorku złotowego, dodałem nieco wody i mieszaninę słabo podgrzewałem, to powstawał b. drobny szaro-białawy, lekki osad. Po podgrzaniu aż do odparowania eteru i alkoholu oraz zagotowaniu w pozostałej wodzie osad opadał na dno naczynia, zabarwiając się jednocześnie na żółto-brązowo. Po odsączeniu, przemyciu i wysuszeniu nie przylega do sączka i łatwo daje się z niego zebrać. Spalony w tygielku dał 83,61% Au, co odpowiada związkowi, o wzorze:



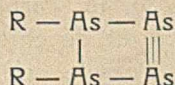
A n a l i z a .

Użyto substancji:	Otrzymano złota:	Znaleziono:	Obliczono
0,0177 g	0,0148 g	83,61%	83,65%

Poniekąd analogiczny związek, mianowicie o wzorze



Otrzymali Isidora Elkanatz Balaban i Harold King¹⁾.
Znane są też związki o budowie:



Nie jest więc wykluczone, że i w tym przypadku mamy do czynienia ze związkiem o kilku atomach złota, związanych ze sobą. Bardzo nieznaczna ilość materiału, którym rozporządzałem, nie pozwoliła poddać otrzymanego związku bliższemu badaniu, po za analizą.

S t r e s z c z e n i e .

Pragnąc zbadać warunki w jakich mogłyby utworzyć się takie pochodne złota, któreby były pochodniami gwajakolu, a któreby poza tym posiadały pewne dodatnie cechy, jako to rozpuszczalność w wodzie i względnie niewielką toksyczność, otrzymałem następujące, nieopisane jeszcze w literaturze chemicznej, związki: 1) tiogwajakolan chlorozłotowy, 2) trójtiogwajakolan złotowy, 3) tiogwajakolan złotawy, 4) kwas ksantogeno-3-metoksy-4-benzoesowy, 5) karboksytiogwajakol, 6) karboksytiogwajakolan chlorozłotowy, 7) karboksytiogwajakolan złotawy, 8) trój-

¹⁾ I. Elkanatz Balaban i H. King. (Journ. Chem. Soc. London 1927. 1858-74).

karboksytiogwajakolan złotowy, 9) ksantogenian *o*-metoksy-*p*-nitrofeny-
lowy, 10) aminotiogwajakol, 11) aminotiogwajakolan chlorozłotowy,
12) aminotiogwajakolan złotawy.

Uważam za swój miły obowiązek złożenia serdecznego podziękowa-
nia Panu prof. Dr. Stanisławowi Weilowi za zaproponowanie mi
zarówno tematu, jak i udzielanie cennych rad i wskazówek przy wyko-
nywaniu mej pracy.

Pracownia Chemiczna Działu Chemji
Państwowego Zakładu Higjeny.

R é s u m é .

L'auteur a examiné les conditions dans lesquelles a lieu la forma-
tion de composés d'or qui, tout en étant des succédanés du gaïacol,
auraient en même temps des propriétés avantageuses, telles que la so-
lubilité dans l'eau, une relativement faible toxicité, etc. Dans ce but il
a obtenu les corps suivants: 1) un corps composé de thiogaïacol et de
chlorure d'or, 2) un corps composé de thiogaïacol et d'oxyde orique,
3) un corps composé de thiogaïacol et d'oxyde oreux, 4) L'acide xan-
togène-3-métoxy-4-benzoïque, 5) le carboxythiogaïacol, 6) un corps
composé de carboxythiogaïacol et de chlorure d'or, 7) un corps com-
posé de carboxythiogaïacol et d'oxyde oreux, 8) un corps composé de
carboxythiogaïacol et d'oxyde orique, 9) le *o*-métoxy-*p*-nitrobenzène-
-xantogénate, 10) l'aminothiogaïacol, 11) un corps composé d'amino-
thiogaïacol et de chlorure d'or, 12) un corps composé d'aminothiogaïacol
et d'oxyde oreux.

Département de Chimie de l'Institut
d'Hygiène de l'Etat.

W. ŚWIĘTOSŁAWSKI.

O rozbieżności zaobserwowanych zjawisk w chemji związków dwuazowych.

Sur la discordance des observations dans la chimie des
composés diazoïques.

(Otrzymano 24.II.1931).

W jednej ze swych publikacyj, ogłoszonych w roku ubiegłym wysu-
nął A. Hantzsch^{1, 2)} zarzut przeciwko mnie, utrzymując, że w moim krót-
kim zarysie termochemji związków dwuazowych³⁾ nie zacytowałem i nie
wziąłem pod uwagę jego dawnych badań fizyko-chemicznych. Zmuszony
jestem zauważyć, że wszystko, co dotyczy całego rozwoju chemji zwią-
ków dwuazowych, zostało przeze mnie uwzględnione, ale nie w tej cyto-
wanej przez Hantzscha publikacji, ale w monografji ogłoszonej
w r. 1917 w języku rosyjskim⁴⁾. W monografji tej dałem szczegółowy opis
historji rozwoju tej gałęzi badań, przyczem w zarysie tym uwzględniłem
wszystkie prace Hantzscha. Obecnie podczas ponownego przegląda-
nia tej monografji ustaliłem, że badania Hantzscha zacytowałem
więcej niż 40-krotnie. Przedewszystkiem zaś wzięte były pod uwagę ba-
dania fizyko-chemiczne Hantzscha i Goldschmita. Wyniki tych

1) Ponieważ nie dano mi możności bronić się przed zarzutami, wysuniętymi
przez p. A. Hantzscha w czasopiśmie, gdzie zarzuty te zostały ogłoszone, zmu-
szony jestem ogłosić odpowiedź moją w „Rocznikach Chemji”. Aby udostępnić ją
chemikom niemieckim, ogłaszam ją również w tłumaczeniu niemieckiem.

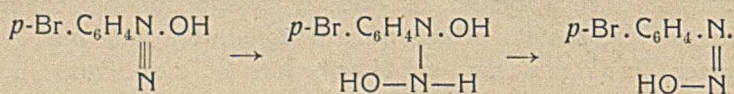
2) A. Hantzsch, B. 63, 1270 — 1283, (1930).

3) W. Świętosławski, Bull. Acad. Polon. Sciences. (A), 1924, 369.

4) W. Świętosławski, „Związki dwuazowe”. Roczniki Towarz. dla popie-
rania wiedzy i jej praktycznych zastosowań im. Ledencowa. Uzupełn. VII. 1—320, (1917).

badania porównywałem naturalnie z obserwacjami własnymi. Natomiast uważałem za zbędne przytaczać odsyłacze i powtarzać rozważania w pracy ogłoszonej w r. 1924. To samo odnosi się oczywiście do odpowiedzi na polemiczny artykuł Hantzsch'a, ogłoszonej w r. 1929¹⁾. Stąd też wynika, że nie pominąłem również obserwacji Hantzsch'a, dotyczących mocy poszczególnych zasad dwuazonjowych. Obserwacje te nie zawsze zgadzały się z mojami. Sądzę, że niezgodność ta wytłumaczona być może warunkami doświadczenia, gdyż pomiary termochemiczne wykonywane być mogą w odmiennych warunkach, aniżeli inne badania fizyko-chemiczne. W istocie pomiar termochemiczny dwuazowania i dalszych przekształceń, zachodzących pod wpływem roztworu ługu sodowego lub dalszego działania kwasu solnego, czy octowego może być wykonany w czasie od 6 do 15 minut, wówczas gdy inne badania fizyko-chemiczne trwają z reguły dłużej. Na tem właśnie polegać może przyczyna rozbieżności danych Hantzsch'a z mojami. Dlatego też sądzą, że należałoby przedsięwziąć nowe badania, aby poddać ponownej obserwacji to, co w badaniach naszych doprowadza do niezgodności. Być może, byłoby wskazane wykonanie doświadczeń równoległych, w którychby pomiary termochemiczne towarzyszyły pomiarom przewodnictwa lub prędkości zmydlenia.

W każdym bądź razie przyjęte przez Hantzsch'a proste rozwiązanie, polegające na uznaniu własnych wyników za słuszne, a wszystkich innych, któreby się z nimi nie zgadzały, za niesłuszne, nie prowadzi, zdaniem mojem, do wyjaśnienia skomplikowanej zagadki budowy związków dwuazowych. Np. Hantzsch utrzymuje, że w badaniach swych nie uwzględniłem ciepła wydzielanego przez reakcję pośrednią:



Tłumaczy się to jednak tem, że mój krytyk nie zapoznał się z monografią, gdzie podano opis samego badania. Istotnie, porównyując wyniki, otrzymane przezemnie dla pochodnych *p*-bromoaniliny²⁾ z wynikami badań pochodnych szeregu innych amin, dochodzimy do wniosku, że gdyby takie uwodnienie miało miejsce, zdołałbym zaobserwować jego efekt cieplny w podobny sposób, w jaki zauważyłem wtórny efekt podczas kolejnego działania ługu sodowego i kwasu solnego.

To samo dotyczy sprawy względnej trwałości stereoizomerycznych dwuazohydratów, w szczególności zaś wodzianów *p*-sulfodwuazobenzenu. Słuszne jest bowiem zdanie Hantzsch'a, że podczas rozkładu nor-

¹⁾ W. Świętosławski, B. 62, 2084 (1929).

²⁾ Monografia „Związki dwuazowe” str. 139—145, 107—109, 122, 127, 129.

malnego wodzianu *p*-sulfodwuzobenzenu wydziela się azot. Jednakże w podobnych warunkach również odpowiedni izodwuzozwiązek ulega przekształceniu dotychczas dokładnie niezbadanemu. Przekształceniu temu towarzyszy dość znaczny wzrost temperatury. Zjawisko to przypomina inne, zanotowane przez mnie podczas rozpuszczania w benzenie izo-*p*-NO₂C₆H₄N₂OH.

Wreszcie, wspominając o zanotowanym przezemnie efekcie termicznym zbliżonym do zera, towarzyszącym izomeryzacji izodwuzohydratów w pierwszorzędowe nitrozoaminy, pisze Hantzsch: „fakt ten jest zrozumiały sam przez się na podstawie moich badań, których Świętosławski nie cytuje”. Jednakże w badaniach Hantzscha nie zdołałem nigdzie znaleźć niczego, co by mogło udowodnić „zrozumiały samo przez się” efekt zerowy podobnego przekształcenia. Dowód ten nie jest sam przez się zrozumiały, ale wynika z badań termodynamicznych, które przeprowadziłem w dziedzinie drugorzędowych nitrozoamin oraz związków dwuazowych. Muszę też potwierdzić zdanie Hantzscha, że w tym przypadku żadnej cytaty z prac tego autora nie podałem, a to dlatego, gdyż w pracach tych żadnych podobnych dowodów znaleźć nie zdołałem.

Na uwagi Hantzscha, dotyczące mojej hipotezy o odkształceniu atomu azotu trójwartościowego oraz o analogji pomiędzy oksymami i związkami dwuazowymi, chcę odpowiedzieć w innym artykule, w którym poruszę sprawę tę nieco obszerniej.

Zakład Chemii Fizycznej
Politechniki Warszawskiej.

Über Beobachtungsunterschiede in der Chemie der Diazoverbindungen *).

In einer in vorigen Jahre erschienenen Abhandlung hat Hantzsch¹⁾ an erster Stelle hervorgehoben, dass ich in meiner kurzen zusammenfassenden Abhandlung²⁾ über die *Thermochemie der Diazoverbindungen* seine früheren physikalisch-chemischen Untersuchungen über denselben Gegenstand nicht zitiert und nicht in Betracht gezogen habe. Ich bin

*) Ich bin gezwungen diese Antwort auf die von Hantzsch hervorgehobene Einwände an dieser Stelle zu geben. Um die Veröffentlichung auch dem deutschen Chemiker zugänglich zu machen ist neben dem polnischen Text die deutsche Übersetzung angeführt.

1) A. Hantzsch, B. 63. 1270 — 1283. [1930].

2) W. Świętosławski, Bull. Acad. Polon. Sciences. (A), 1924, 369.

deshalb gezwungen zu erklären, dass alles, was die Entwicklung der Chemie der Diazoverbindungen anbelangt, nicht in meiner oben zitierten Publikation, sondern in der bereits in russischer Sprache erschienenen Monographie¹⁾ betrachtet wurde. Dort habe ich die ganze Geschichte des Problems zusammengestellt und auch alle Publikationen von Hantzsch mit grösster Sorgfalt berücksichtigt. Bei nochmaligem Durchsehen meiner Arbeit stelle ich fest, dass ich Hantzsch Abhandlungen dort nicht weniger als 40-mal zitiert habe. Was speziell die physikalisch-chemischen Untersuchungen von Hantzsch, Goldschmit und anderen Forschern anbetrifft, so sind sie in erster Linie in Betracht gezogen und mit den Resultaten meiner Untersuchungen verglichen worden. Es schien mir deshalb überflüssig, in der kurzen im J. 1924 erschienenen Zusammenfassung nochmals alle Zitate anzuführen. Dasselbe gilt auch über die Publikation, welche ich als Antwort an die Polemik von Hantzsch veröffentlicht habe²⁾.

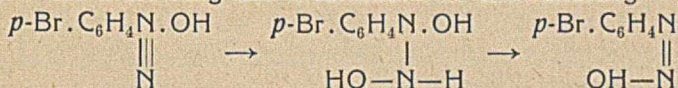
Daraus folgt unmittelbar, dass alle Daten von Hantzsch über die Stärke der einzelnen Diazoniumbasen in der grossen Monographie selbstverständlich berücksichtigt wurden. Jedoch trat in manchen Fällen eine Diskrepanz zwischen Hantzsch Beobachtungen und den meinigen auf. Ich glaube, dass diese Diskrepanz durch die Verschiedenheit der Bedingungen verursacht wird, in welchen thermochemische Messungen im Gegenteil zu den anderen physikalisch-chemischen Messungen verlaufen. In der Tat, kann die thermochemische Untersuchung einer Diazotierung oder einer weiteren Umwandlung der Diazoniumbase durch Behandlung mit Natronlauge und danach folgenden Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure in etwa 6—15 Minuten durchgeführt werden, wogegen andere physikalisch-chemische Messungen mehr Zeit dafür erfordern. Hier kann also die Ursache liegen, warum Hantzsch und ich nicht immer dieselbe Erscheinungen beobachtet haben. Meiner Meinung nach müssen in der Zukunft noch weitere Untersuchungen vorgenommen werden, um alles, was in unseren Beobachtungen nicht übereinstimmt, nochmals zu kontrollieren und sorgsam zu vergleichen. Vielleicht wäre es zweckmässig, gleichzeitige parallele thermochemische und Leitfähigkeits oder Verseifungsmessungen durchzuführen um die unmittelbare Vergleichung der Resultate erreichen zu können.

Es scheint mir, dass die einfache von Hantzsch gewählte Lösung der Frage, dass in allen Fällen, wo nicht übereinstimmende Resultate erhalten wurden, nur die seinigen richtig, alle anderen aber unrichtig

¹⁾ W. Świętosławski, „Diazoverbindungen“. „Annalen der Ledentzow-Gesellschaft für Entwicklung des Experimentalunterrichts und seiner techn. Anwendung“ Suppl. VII 1 — 320 [1917].

²⁾ W. Świętosławski, B. 62. 2034 — 2040 [1929].

seien, uns der Auflösung des kompliziertens Problems der Konstitution der Diazoverbindungen gar nicht nähert. H a n t z s c h Behauptung z. B., dass ich die Wärmetönung der intermediären Umwandlung



nicht berücksichtigt habe, kommt daher, dass er das Original meiner Untersuchung nicht genau kennen gelernt hat. Beim Vergleichen der Resultate, welche ich mit den Diazoderivaten von *p*-Bromanilin einerseits und den Derivaten anderer Amine andererseits¹⁾ erhalten habe, geht nämlich klar hervor, dass, wenn solch eine Hydratation als eine intermediäres Übergangserscheinung stattfände, ein thermischer Effekt in derselben Weise hervortreten würde wie er hervortrat, als ich die Wärmetönungen der Einwirkung von Natronlauge auf andere Diazoniumsalze, und von Salzsäure auf die so erhaltenen Diazotate untersuchte.

Dasselbe gilt auch für die relative Beständigkeit der stereoisomeren Diazohydrate und besonders der Hydrate des *p*-Sulfodiazobenzols. Es ist richtig dass bei der Zersetzung des normalen Hydrates des *p*-Sulfodiazobenzols Stickstoff entwickelt wird. Jedoch wird in gleichen Bedingungen das entsprechende Isodiazohydrat einer näher nicht bekannten Umwandlung unterworfen, bei welcher eine relativ grössere Temperatursteigerung der Lösung beobachtet wird. Diese Erscheinung scheint etwas ähnlich derjenigen zu sein, welche ich bei der Auflösung des Isodiazohydrates des *p*-Nitrodiazobenzols in Benzol beobachtet habe.

Endlich, schreibt H a n t z s c h über den Nulleffekt der Isomerisation des Isodiazohydrates in das primäre Nitrosamin; „dies ist nach meinen früheren, von Swietoslawski aber nicht zitierten Untersuchungen selbstverständlich“. Jedoch konnte ich nirgends in H a n t z s c h's Untersuchungen etwas finden, was die „Selbstverständlichkeit“ des Nulleffekts einer solchen Umwandlung beweisen sollte. Solch ein Beweis geht nicht „selbstverständlich“, sondern nur auf grund meiner Untersuchungen über die Thermochemie der sekundären Nitrosoamine und Diazoverbindungen klar hervor. Hier muss ich also bestätigen, dass ich keine Zitate über H a n t z s c h's Untersuchungen in dieser Richtung angeführt habe, da meiner Meinung nach dort kein Beweis dafür zu finden war. Was H a n t z s c h's Bemerkungen über meine Deformationshypothese des dreiwertigen Stickstoffs und die Analogie zwischen den Oximen und Diazoverbindungen anbetrifft, so will ich dieses Problem in einer anderen Veröffentlichung etwas näher betrachten.

Institut der physikalischen Chemie
der Technischen Hochschule Warschau.

¹⁾ Monographie „Diazoverbindungen“ S. 139 — 146, 107 — 109, 122, 127, 129.

Książki nadesłane do Redakcji.

Dr. Antoni Korczyński †, profesor zwyczajny chemii organicznej Uniwersytetu Poznańskiego. *Preparatyka organiczna. Metody utleniania i dehydrogenacji w chemii organicznej*. Po śmierci autora do druku przygotował i wydał prof. Konstanty Hrynakowski. Wydane zasilkiem Polskiego Towarzystwa Chemicznego. Poznań 1930. Str. XXIV + 173.

Literatura chemiczna polska nie obfituje w dzieła z zakresu preparatyki organicznej i to zarówno oryginalne, jak i tłumaczone, to też ukazanie się pracy ś. p. prof. Korczyńskiego powitać należy z radością. Dzieło to ujmuje wyczerpująco metodykę utleniania i odwodornienia w chemii organicznej. Układ materiału jest podobny, jak w znanym podręczniku Houbena-Weyla. Ujęcie przedmiotu jest syntetyczne i ma za zadanie dać pogląd ogólny na przebieg reakcji pewnego typu, wraz z przeglądem metod, prowadzących do określonego celu. Wyłożony materiał, ujęty bardzo celowo, popierają obfite cytaty z literatury, ze szczególnem uwzględnieniem prac polskich. Większość metod ilustrują liczne przykłady, zaczerpnięte z prac oryginalnych.

W pierwszym rozdziale książki znajdujemy uwagi ogólne, dotyczące najczęściej używanych środków utleniających, jako to: KMnO_4 , CrO_3 , HNO_3 , PbO_2 , $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2SO_5 , NaClO oraz nadkwasy i nadtlenki organiczne. W następnych rozdziałach mamy systematyczny przegląd metod utleniania i odwodornienia poszczególnych charakterystycznych grup, wchodzących w skład związków organicznych, lub też poszczególnych klas tych związków. Znajdujemy więc kolejno: utlenienie $-\text{CH}_3 \rightarrow -\text{CH}_2\text{OH}$; $-\text{CH}_3 \rightarrow -\text{CHO}$; $-\text{CH}_3 \rightarrow -\text{COOH}$; $-\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow -\text{CHO}$; $-\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow -\text{COOH}$; $-\text{CHO} \rightarrow -\text{COOH}$; $>\text{CH}_2 \rightarrow >\text{CHOH}$; $>\text{CH}_2 \rightarrow >\text{CO}$; $>\text{CHOH} \rightarrow >\text{CO}$; $\equiv\text{CH} \rightarrow \equiv\text{COH}$; utlenienie ketonów na laktony; utlenienie węglowodorów na fenole; wytwarzanie *p*- i *o*-chinonów oraz niektórych związków chi-

noidowych; odwodornienie związków hydroaromatycznych; odwodornienie zasad heterocyklowych; zamykanie pierścienia na drodze odwodornienia cząsteczki; kondensacja międzycząsteczkowa drogą utlenienia lub odwodornienia; sprzęganie atomów C i N; sprzęganie atomów N; przyłączanie grup OH lub O do wiązań podwójnych; utlenianie połączone z odszczerpieniem grup, zawierających C; utlenienie ketonów; rozszczepienie pierścieni zapomocą utlenienia; utlenienie związków alicyklicznych; utlenienie amin, hydroksyloamin i hydrazyn; wreszcie utlenianie grup, zawierających siarkę, fosfor lub arsen.

Obfity materiał, nagromadzony w dziełku, został ułożony nader przejrzysto, skutkiem czego praca ś. p. prof. Korczyńskiego będzie cennym przewodnikiem dla chemików, interesujących się metodami, wchodzącymi w zakres monografji. Wartość dziełka podnoszą liczne przykłady, zaczerpnięte z literatury, jakkolwiek możnaby tu niekiedy kwestjonować celowość ich wyboru. Np. przytoczony, oryginalny Liebigowski sposób z r. 1835 otrzymywania aldehydu octowego, ze względu na swą wydajność, może mieć dzisiaj jedynie historyczne znaczenie.

O ile treść książki ś. p. prof. Korczyńskiego musi się spotkać z pełnem uznaniem, o tyle słownictwo jej budzi pewne zastrzeżenia. Wprawdzie sprawa polskiego słownictwa chemicznego nie jest dotychczas ostatecznie uregulowana, niemniej przeto niezbędne wytyczne można znaleźć w „Słowniczku związków i produktów organicznych” opracowanym przez komisję Polskiego T-wa Chemicznego, jak również w pracach ogłaszanych w „Rocznikach Chemji”. Z tego też względu większość chemików polskich będą razily takie określenia jak np.: „fenil”, „amilowy”, „anicyl”, „bencyl” i t. p. Poza tem, nawet w przyjętym przez autorów słownictwie, widać brak ujednostajnienia: mamy więc, obok współczesnych nazw węglowodorów: „benzen”, „ksylen” — stary „cymol”. Obok „metyloaniliny” i „pentadecyloaminy” znajdujemy: „metylaminę”, „hydroksylaminę” i t. d. Mamy kwas „palmitowy”, jednak amid „palmitynowy” i t. p. Zbędne wydaje się również używanie takich wyrazów o pochodzeniu obcem, jak np. „dehydrogenacja”, „allonga”, „molekularny”, na które mamy zupełnie dobre określenia polskie. Używanie wyrazu „esteryfikacja” należy zaliczyć do błędów językowych, dokąd również trzeba odnieść takie zwroty, jak np.: „odczepiamy z niego chlorowódor” (str. 105), „odczepia się CO₂”, (str. 124), które na szczęście nie powtarzają się zbyt często. Większość usterek językowych, jak i nieujednostajnienie słownictwa, należy niewątpliwie przypisać niedostatecznej korekcie ostatecznej rękopisu. Usterki te w niczem zresztą nie zmniejszają wartości książki dla chemika.

Praca ś. p. prof. Korczyńskiego wzbogaciła polską literaturę naukową o dzieło bardzo pożyteczne, które zarówno co do treści, jak

i co do formy zewnętrznej nie ustępuje podobnym wydawnictwom zagranicznym, to też należy przypuszczać, że nie zabraknie jej w bibliotece żadnego chemika polskiego, ani wśród podręczników młodzieży, studjującej chemję organiczną.

Należy mieć nadzieję, że praca rozpoczęta przez ś. p. prof. K o r c z y ń s k i e g o będzie bodźcem dla polskich organików, którzy opracują również i pozostałe metody chemji organicznej, abyśmy z czasem, z poszczególnych monografij, mogli osiąść dzieło, obejmujące całokształt tego przedmiotu.

J. C.

OD REDAKCJI.

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

PRACE winny być pisane możliwie zwięzłe i treściwie oraz winny zawierać na końcu krótkie streszczenie najważniejszych wyników. Konieczne jest dołączanie do nich *krótkich streszczeń*, nieprzekraczających 1—2 stron druku, w językach obcych i 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); L. 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 koszt ich produkcji.

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

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

RĘKOPISY należy przysyłać pod adresem:

REDAKCJA „ROCZNIKÓW CHEMJI”

DR. A. DORABIAŁSKA

Warszawa, Politechnika, Polna 3.

Adres Redakcji i Administracji: Warszawa, Politechnika, Polna 3, Polskie
Towarzystwo Chemiczne (telef. 839-40).

Redaktor przyjmuje we wtorki 4—5 pp.
Sekretarz Redakcji przyjmuje 4—5 pp. codziennie oprócz sobót.
Administracja czynna od 10-ej do 5-ej pp.

ANNALES DE CHIMIE. SOMMAIRE.

	Pg.
A. COMPTES RENDU DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE POLOGNE :	
1. Compte rendu des Séances du Conseil d'Administration	XIII
2. Compte rendu des Séances Générales	XVII
3. Compte rendu du Trésorier	XXI
4. Compte rendu des Séances scientifiques	XXIII
5. Compte rendu des Séances scientifiques, Section de Cracovie et de H. Silésie	XXIII
6. Compte rendu des Séances scientifiques, Section de Léopol	XXIV
7. Compte rendu des Séances scientifiques, Section de Łódź	XXIV
8. Compte rendu des Séances scientifiques, Section de Poznań	XXV
9. Compte rendu des Séances scientifiques, Section de Wilno	XXVI
 B. MÉMOIRES PRÉSENTÉS À LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE POLOGNE :	
14. <i>L. Szperl</i> : L'origine et le développement de l'analyse élémentaire	125
15. <i>K. Jabłczyński et J. Maczkowska</i> : L'influence des poisons sur les réactions dans des systèmes hétérogènes	139
16. <i>J. Zawadzki et W. Łukaszewicz</i> : Sur une méthode nouvelle pour déterminer la chaux libre	154
17. <i>J. Zawadzki et T. Bądryński</i> : Cinétique de la décomposition de NO en présence de platine	158
18. <i>K. Dziewoński et J. Moszew</i> : Etudes de synthèse et du constitu- tion dans le groupe du naphtalène	169
19. <i>E. Gryszkiewicz-Trochimowski</i> : Sur quelques amides des acides carboniques de la série hétérocyclique	193
20. <i>Z. Ledóchowski</i> : Etudes sur les composés organiques d'or	203
21. <i>W. Świętosławski</i> : Sur la discordance des observations dans la chimie des composés diazoïques	221
C. BIBLIOGRAPHIE	226