

ROCZNIKI CHEMII

MIESIĘCZNIK

P. 162/37 ORGAN

POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

ZAŁOŻONY PRZEZ
JANA ZAWIDZKIEGO

KOMITET REDAKCYJNY:

E. BEKIER, W. BOBROWNICKI,
A. DORABIAŁSKA, K. DZIEWOŃSKI,
S. GLIXELLI, W. LAMPE,
S. PRZYŁĘCKI, E. SUCHARDA,
W. ŚWIĘTOSŁAWSKI

REDAKTOR:
T. MIŁOBĘDZKI

SEKRETARZ REDAKCJI:
S. ŻEROMSKI

WARSZAWA 1937

NAKŁADEM POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
Z ZASIŁKU MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

T R E Ś Ć:

B. PRACE:	Str.
28. <i>W. Kemula</i> : Działanie promieni ultrafioletowych na węglowodory szeregu metanowego. II. Uniwersalna aparatura do badań gazowych reakcyj fotochemicznych	175
29. <i>K. Hrynakowski i A. Smoczkiewiczowa</i> : Zastosowanie analizy termicznej do oznaczania efektów cieplnych w układach dwuskładnikowych i trójskładnikowych. III. Pomiar ciepła topnienia eutektoidów	181
30. <i>H. Kuczyński</i> : O produktach bromowania dwu- <i>p</i> -toluidydu kwasu <i>d</i> -winowego	186
31. <i>K. Hrynakowski, H. Staszewski i M. Szmytówna</i> : Współczynniki aktywności nitrobenzenu w układach dwuskładnikowych z niektórymi pochodnymi benzenu	189
32. <i>K. Jabłczyński i S. Ciołek</i> : Koagulacja koloidalnego wodoru żelazowego przez związki rtęciowe	196
33. <i>W. Świętosławski i E. Ramotowski</i> : Badania nad wpływem rozprężania par na wydajność destylacji	201
34. <i>W. Świętosławski i S. Pieszczek</i> : O zastosowaniu metody porównawczej do badania temperatur krytycznych cieczy indywidualnych i ich mieszanin	209
35. <i>W. Lampe, E. Blenderówna i A. Bluman</i> : Studia do syntezy dwucynamoilo-(α, β)-etanu	216
36. <i>J. Świdzki</i> : Syntezy dwucynamoilo-(α, β)-etanu oraz jego <i>p, p</i> -dwumetoksylowej pochodnej	226
37. <i>W. Lampe i J. Pohoska</i> : Synteza dwu-(piperonylo-akryloilo)- α, β -etanu	233
C. RECENZJE I BIBLIOGRAFIA.	
Bibliografia prac chemicznych ogłoszonych w 1936 r.	237

DO DNIA 15 V. 1937 r. NADEŚLANO DO REDAKCJI PRACE NASTĘPUJĄCE:

- 26 IV. 1937. *W. Świętosławski i J. Pomorski*: Termoregulatory i termostaty stosowane do pomiarów długotrwałych przemian cieplnych.
- 26 IV. 1937. *W. Świętosławski i J. Pomorski*: Urządzenia do automatycznej rejestracji w badaniach długotrwałych przemian cieplnych.
- 4 V. 1937. *W. Jacek*: O szybkości rozpuszczania się ciał rozdrobnionych. IV. Wyznaczanie najczęściej przytrafiającej się wartości współczynnika ξ .
- 4 V. 1937. *W. Jacek*: O szybkości rozpuszczania się ciał rozdrobnionych. V. Zastosowanie uproszczonego równania kinetycznego do wyliczeń szybkości rozpuszczania się ciał, łatwo rozpuszczalnych w wodzie.
- 10 V. 1937. *S. Glixelli i T. Krokowski*: O krzemianie czterometyloamonowym.
- 11 V. 1937. *E. Józefowicz i T. Chowięńczyk*: Rozpuszczalność soli kwasów tłuszczowych w rozpuszczalnikach mieszanych. I. Układ: octan baru — etanol — woda w 25^o.

TOWARZYSTWO ZAKŁADÓW CHEMICZNYCH

»STREM«

Spółka Akcyjna

ZARZĄD: WARSZAWA, UL. MAZOWIECKA Nr 7

Telefony: nr 635-36, 584-30, 303-20

Fabryki: w Strzemieszycach, Łodzi, Tarchominie i Lwowie.

Klej kostny najwyższej jakości. Specjalne kleje dla robót malar-
skich, tekstylnych i kartonazowych.

Klej skórny najwyższej jakości.

Elasticol — specjalny klej do fabrykacji gumy.

Tucol — klej specjalny dla mechanicznych fabryk stolarskich,
prasujących na gorąco.

Klej do pasów.

Żelatyny techniczne w najwyższych gatunkach.

Spumol — środek przeciwko pienieniu się kleju.

Gliceryna farmaceutyczna, destylowana i dynamitowa.

Oleiny. Acidum oleicum redestillatum.

Stearyna. Steracid do mieszanek gumowych.

Stearyniany: cynku techniczny i kosmetyczny, **magnezu**
kosmetyczny, **glinu, wapnia.**

Olej kostny.

Mączki kostne nawozowe.

ODZNACZENIA :

Dyplom honorowy Ministerstwa Przemysłu i Handlu
na Wystawie Sanitarno - Higienicznej w Warszawie w r. 1927.
Wielki złoty medal na P. W. K. w Poznaniu w r. 1929. Dyplom
honorowy Ministerstwa Przemysłu i Handlu w Poznaniu w r. 1929.

Wydawnictwa Polskiego Towarzystwa Chemicznego

CZASOPISMA:

Ceny wydawnictw
zniżone!

ROCZNIKI CHEMII — miesięcznik.

Prenumerata roczna zł. 22.50; cena zeszytu pojedynczego zł 2.50.

ROCZNIKI CHEMII. Tomy I—XV (1921—1935), po 9 zeszytów rocznie. Pojedyncze tomy: I—V po 3 zł, VI—X po 5 zł, XI—XIII po 8 zł, XIV — 10 zł. Komplet t. I—XIV — 65 zł (bez oprawy). Oprawa — po 4 zł za tom.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY — miesięcznik.

Prenumerata roczna zł 36.—; półrocznie zł 20.—

WYDAWNICTWA KSIĄŻKOWE:

JAN ZAWIDZKI †, *Kinetyka Chemiczna*, wyd. Komitetu Uczczenia pamięci prof. J. Zawidzkiego, Warszawa, 1931, str. VIII+254 . . . zł 4.—

STANISŁAW PLEŚNIEWICZ, *Klasyfikacja pierwiastków chemicznych w świetle rozwoju nauki o pierwiastkach*, Warszawa 1931, str. 168. — zł 6.—, dla czł. zł 5.—, dla studentów zł 2.50

STEFAN OTOLSKI, *Związki inozytofosforowe*, Warszawa 1931, str. 82 . . . zł 3.50

ANTONI KORCZYŃSKI †, *Preparatyka organiczna. Metody utleniania i dehydrogenacji w chemii organicznej*. Poznań 1930, str. XXIV+173 zł 4.—

ADOLF LEPAPE, *Nieciągłość i jedność materii*. Obecny stan nauki o atomach i ich budowie. Warszawa 1922, str. 98 zł 1.50

LUDWIK SZPERL, *Początki i rozwój analizy elementarnej*. Warszawa 1931, str. 14 zł —.50

JAN ZAWIDZKI †, *Instrukcja dla piszących referaty z prac chemicznych*. Warszawa 1923, str. 8 zł —.30

* * * Unia Międz. Chemii Czystej i Stosowanej. I. Symbole fizyczno-chemiczne. II. Skróty bibliograficzne. Warszawa 1920, str. 20 zł —.50

Wydawnictwa P. T. Ch. nabywać można w Sekretariacie, Warszawa, Politechnika, Polna 3, Polskie Towarzystwo Chemiczne w godz. od 10-ej do 15-ej. (Tel. 8-39-40).

SKARBNIK POLSKIEGO TOWARZYSTWA
CHEMICZNEGO UPRASZA PP. CZŁONKÓW
TOWARZYSTWA O UREGULOWANIE ZALE-
GŁYCH SKŁADEK CZŁONKOWSKICH

Sąd Konkursowy Fundacji Stypendialnej

im.

S. A. „R A D O C H A”

na posiedzeniu w dniu 11 maja 1937 roku po rozpatrzeniu prac nadesłanych na I. Konkurs Fundacji, przyznał:

p. **Włostowskiej Wandzie**

nagrodę w sumie 2 000,— zł za pracę pt. „*Chemia Węglowodanów*”,

pp. **Urbańskiemu Tadeuszowi i Słoniowi Marianowi**

nagrodę w sumie 1 000,— zł za pracę pt. „*O zastosowaniu dwutlenku azotu jako środka nitrującego węglowodory nasycone*”

oraz 4 nagrody po 500 zł każda:

p. **Bojanowskiemu Józefowi**

za prace pt. „*Emulsje smołowe i ich rola w praktyce*”, „*Własności kruszywa stosowanego do budowy powierzchni bitumicznych*” oraz „*O niektórych właściwościach fizycznych smoły drogowej oraz ich zależności od składu chemicznego tej smoły*”,

p. **Kapitańczykowi Kazimierzowi**

za pracę pt. „*O gazach koloidalnych*”,

p. **Niewiadomskiemu Henrykowi**

za pracę pt. „*O wpływie niektórych czynników na wartość klejową krochmalu ziemniaczanego*”,

p. **Zmaczyńskiemu Aleksandrowi**

za pracę pt. „*Badania ebulliometryczne i tonometryczne nad cieczami chemicznie czystymi*”.

Przewodniczący Sądu Konkursowego
Dziekan Wydziału Chemicznego
Politechniki Warszawskiej

(—) T. Wojno

Warszawa, 12. V. 1937.

Polskie Towarzystwo Chemiczne

Zawiadamia, że

X Kongres Międzynarodowy Chemiczny

odbędzie się

w Rzymie

w czasie od 16 do 21 maja 1938 r.

Termin zgłaszania referatów na
Kongres, upływa dnia 31 grudnia 1937 r.

Tymczasowy adres Sekretariatu Kongresu:

Via Panisperna, n. 89/A, ROME (Italie)

Przewodniczący Komitetu:

Prof. Nicola PARRAVANO

Działanie promieni ultrafioletowych na węglowodory szeregu metanowego II. Uniwersalna aparatura do badań gazowych reakcji fotochemicznych.

L'action des rayons ultraviolets sur les hydrocarbures de la série du méthane II. Appareil universel pour l'étude des réactions photochimiques des gaz.

(Otrzymano 2. IV. 1937 r.)

Wstęp.

Dotychczasowy sposób postępowania, stosowany zwykle w badaniach fotochemicznych przemian gazowych, nie daje dobrych wyników w przypadku badania fotochemicznych przemian węglowodorów, a to z różnych względów. Przede wszystkim dla tego, że często powstałe podczas naświetlania produkty odznaczają się mniejszą trwałością, aniżeli substraty reakcji, a więc ulegają łatwiej dalszym przemianom, dzięki czemu stężenie ich w przestrzeni reakcyjnej jest bardzo nieznaczne, co uniemożliwia nam wyrobienie sobie prawidłowego sądu o istotnym mechanizmie przemian, stanowiących „reakcję pierwotną” — (używam pojęcia „reakcja pierwotna” jako odpowiednika „Primärreaktion”). Badanie zmian manometrycznych właśnie z tego względu jest nie wiele warte, pomijwszy już trudności z osuszaniem i odgazowywaniem ścian takiej aparatury do badań statycznych.

Do niedawna jednak wszelkie usiłowania, idące w kierunku zbudowania aparatury, w której gaz przepływałby jednostajnie w jednym kierunku, rozbiły się o trudności, które powstają dzięki konieczności użycia rtęci, jako cieczy, zamykającej gazy w aparaturze, mającej wprowadzać gaz w ruch¹⁾.

Dopiero ostatnio skonstruowanie przez firmę Leybold (w Kolonii) pompki magnetycznej pozwoliło na zbudowanie aparatury, w której przeprowadzono szereg badań nad węglowodorami metodą przepływową.

Oczywiście do pomiarów ciśnienia należało zastosować specjalny manometr, aby do aparatury nie wprowadzić par rtęci.

Szczegółowy opis aparatury.

Aparatura (p. rys. 1), opisana w tej publikacji, jest dalszym udoskonaleniem urządzenia, opisanego przez W. Kemulę i St. Mrazka²⁾

i przeznaczona była do badań fotochemicznych przemian węglowodorów nasyconych; dla tego zastosowano tutaj lampę kwarcową specjalnej konstrukcji (p. niżej). Stosowanie takiej lampy nie jest konieczne w takich przypadkach, kiedy nie ma być wyzyskane najkrótsze promieniowanie lampy kwarcowej, absorbowane intensywnie przez tlen atmosferyczny.

a) *Lampa kwarcowa.* Specjalnie skonstruowana lampa kwarcowa składała się z trzech centrycznie umieszczonych i zlutowanych rur kwarcowych L^*). Wewnętrzną najwęższą rurką przepływał silny strumień wody, celem chłodzenia łuku lampy, który otaczał tę rurkę podczas świecenia się lampy. Właściwa przestrzeń reakcyjna RG o pojemności 120 cm^3 otaczała wprost lampę kwarcową. Stanowiła ona walec o grubości ściany 5 mm i długości około 200 mm . Gaz doprowadzany był rurkami, umieszczonymi w najdalszych od siebie położeniach. Katoda metalowa K_1 w postaci ściętego stożka, przylutowana w odgałęzienie właściwej komory łuku przy pomocy piceiny, stanowiła jednocześnie chłodnicę i była stale chłodzona w czasie świecenia lampy tym samym strumieniem wody. Rtęć, stanowiąca anodę podczas świecenia lampy, znajdowała się w chłodnicy K_2 . Dodatkowa chłodnica K_3 utrudniała parowanie rtęci do góry. Lampę zapalano przez podniesienie zbiornika Z_1 z rtęcią. W otwór zbiornika była wpuszczona rurka R_1 długości około 80 cm , złączona w górnej swej części z lampą kwarcową trwale na szlif. Poza tym, lampa odgałęzieniem R_2 była połączona z pompą dyfuzyjną. W odgałęzieniu R_2 znajdował się skrócony manometr M_1 . Manometr ten służył do stwierdzenia stanu próżni podczas świecenia lampy. Pompa dyfuzyjna funkcjonowała stale podczas świecenia. Prąd do lampy czerpano z przetwornicy. Lampa świeciła się przy napięciu 110 V w sieci i natężeniu 5 A . Temperatura w przestrzeni reakcyjnej wahała się w granicach $160\text{--}170^\circ$.

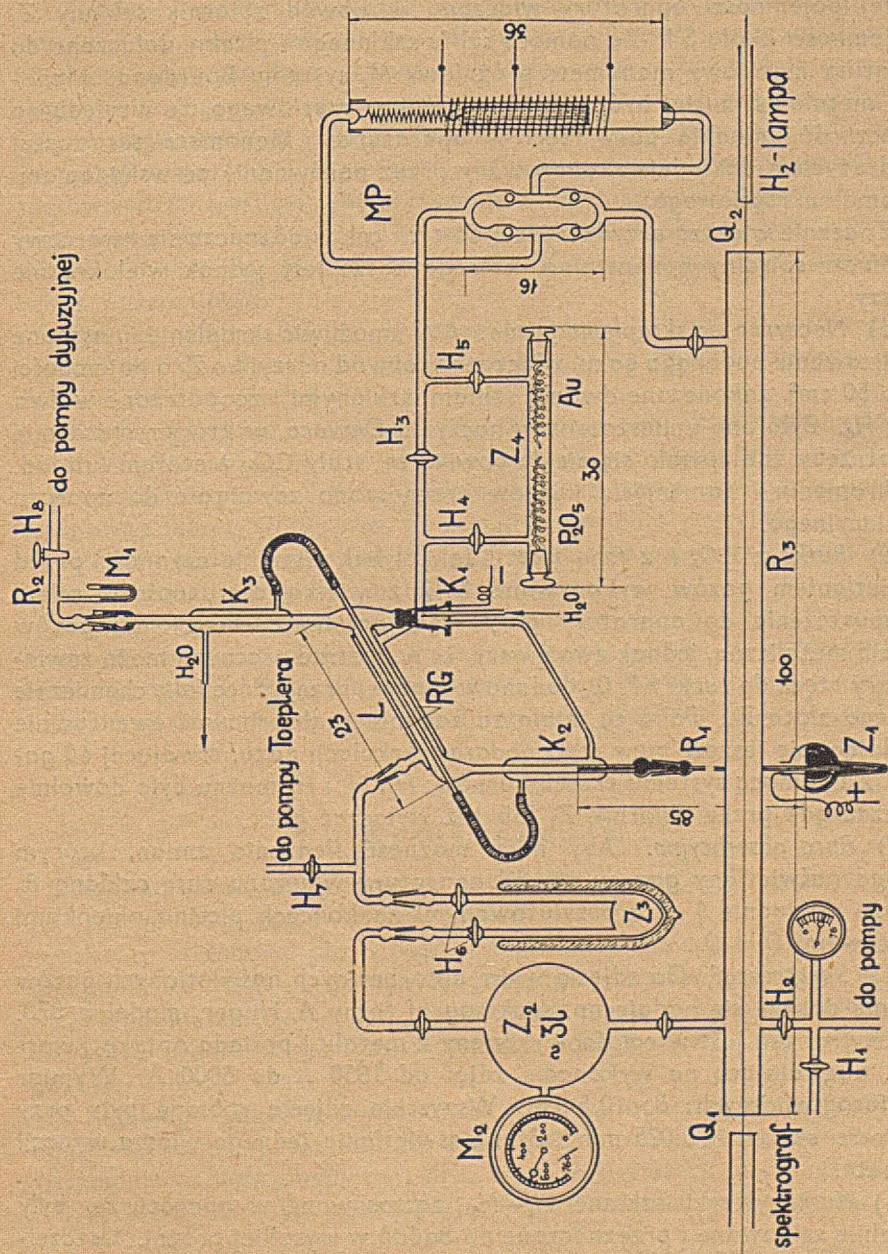
b) *Pompa magnetyczna firmy Leybold.* Do wprowadzania gazu w ruch jednokierunkowy użyto magnetycznej pompy firmy Leybold MP . Ma ona tę cenną zaletę, że do funkcjonowania nie wymaga nie tylko rtęci, lecz również i żadnego smaru. Tłok pompy stanowiła rurka szklana, napełniona drutami żelaznymi. Tłok zostaje wprowadzony w ruch przy pomocy dwóch solenoidów, na przemian włączanych w obwód prądu przez odpowiedni przełącznik automatyczny.

Przed wbudowaniem do aparatury została ona przebudowana tak, aby nie zawierała części kauczukowych.

Osiągana szybkość przepływu gazu w danej aparaturze była mierzona gazometrem i wynosiła około 280 l na godzinę.

Niedawno została opisana przez W. Brenschede³⁾ podobna pompa, w której nie ma nawet spirali metalowej.

*) Litery odpowiadają oznaczeniom na rys. 1.



Liczby, umieszczone na rys. 1 podają wymiary w centymetrach.

c) *Zbiornik na gaz z manometrem metalowym.* Celem zwiększenia łącznej pojemności aparatury włączono w obwód zbiornik szklany Z_2 o pojemności około 3 l. Za pomocą szlifu szklanego i piceiny dołączono do aparatury metalowy manometr próżniowy M_2 systemu Bourdona. Manometr metalowy musiał być stosowany zamiast rtęciowego, ze względu na konieczność unikania pary rtęci w aparaturze. Manometr ten został przed użyciem dokładnie skalibrowany przez porównanie ze wskazaniem manometru rtęciowego.

Znacznie większą przydatnością do tych celów odznacza się kwarcowy manometr spiralny Bodensteina, którego koszt jest jednak wielokrotnie większy.

d) *Naczyńko do skraplania gazów.* Aby umożliwić skroplenie i następnie zanalizowanie badanego gazu, włączono w obwód naczyńko Z_3 o pojemności około 50 cm³, zakończone dwoma szlifami szklanymi i zaopatrzone w dwa kurki H_6 . Było ono umieszczone w naczyniu Dewara, w którym stosownie do potrzeby znajdowało się ciekłe powietrze, stały CO_2 z eterem lub lód. Po skropleniu i zamknięciu kurków przenoszono zawartość do aparatu destylacyjnego.

e) *Rurka z P_2O_5 i z folią złota.* Jakkolwiek wszelkie czynności przed naświetlaniem gazów wykonywane były z wielką ostrożnością, celem niedopuszczenia do aparatury pary rtęci, ani też zetknięcia się gazów z rtęcią metaliczną, jednak zważywszy, że powietrze pracowni może zawierać pary rtęci, do rurki z P_2O_5 dodano w osobnej przegródce folię chemicznie czystego złota Z_4 . Folia ta miała za zadanie zaabsorbować ewentualnie znajdujące się jeszcze pary rtęci podczas cyrkulacji gazu, trwającej 60 godzin. Za pomocą systemu trzech kurków: H_3 , H_4 i H_5 można było dowolnie puszczać gaz przez zbiornik Z_1 lub też wyłączać go.

f) *Rura absorbcyjna.* Aby mieć możliwość śledzenia zmian, którym podlega naświetlany gaz, w obwód aparatury włączono rurę szklaną R_3 długości dokładnie 1 m z przylutowanymi na końcach piceiną okienkami kwarcowymi Q_1 i Q_2 .

g) *Spektrograf.* Do zdjęcia widm absorbcyjnych naświetlonych gazów zupełnie dobrze się nadaje np. spektrograf firmy A. Hilger, model E. 370. Spektrograf ten jest w całości wykonany z metalu i posiada optykę kwarcową, pozwalającą na wykonanie zdjęć od 1850 Å do 8000 Å. Wymiar płyt fotograficznych: 8×10,5 cm. Wszystkie zdjęcia robione były przy szerokości szczeliny 0,025 mm. Czas naświetlania jednego widma wynosił 3 minuty.

h) *Kurki.* Kurki szklane H_1 — H_8 , zastosowane w aparaturze, były specjalnie szlifowane i przeznaczone do badań w wysokiej próżni. Uszczelniano je dobrym smarem próżniowym.

W całości więc aparatura stanowiła dwa odrębne i szczelne obwody: 1) obwód gazu naświetlanego, pozbawiony par rtęci i 2) obwód lampy rtęciowej.

Końcowe uwagi.

Opisana aparatura oddała znakomite usługi podczas badań fotochemicznych, należy jednak pamiętać o następujących koniecznych ostrożnościach, mogących mieć niekorzystny wpływ na wyniki. Przede wszystkim celem dokładnego osuszenia gazów należy je stale przepuszczać nad P_2O_5 w ciągu około 50 godzin. Po osuszeniu należy zbiornik z P_2O_5 odciąć od reszty aparatury i dopiero wówczas przystąpić do naświetlania. Pozostawienie P_2O_5 w obiegu gazu może spowodować zwykłą reakcję chemiczną węglowodorów nienasyconych z tworzącym się z P_2O_5 kwasem fosforowym w myśl reakcji V. N. Ipatiewa⁴⁾, a tym samym może wpłynąć na wynik naświetlania.

Bardzo wielką usługę w badaniu przemian węglowodorów oddaje urządzenie do destylacji analitycznej, opracowane i opisane przez W. I. Podbielniaka.

Również metoda kolejnego fotografowania widm, zastosowana dawniej przez W. Kemulę i St. Mrazka²⁾ w przypadku badań nad fotoprzemianą acetyleny, i tutaj oddaje znaczne usługi, zwłaszcza jeśli jest stosowana lampa wodorowa, dająca ciągłe widmo emisyjne.

Wyniki badań węglowodorów, otrzymane na tej aparaturze, stanowią będą przedmiot osobnych publikacyj.

W końcu miło mi jest podziękować Panu Prof. Dr. S. Pińkowskiemu, kierownikowi Zakładu Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu J. P. za cenne rady, których mi udzielił przy projektowaniu lampy kwarcowej, oraz za pozwolenie wykonania tej lampy w pracowni Zakładu.

Streszczenie.

Opisano nowe urządzenie do badania reakcyj fotochemicznych gazów (w szczególności węglowodorów).

Istotne składowe części tego urządzenia stanowią: lampa kwarcowa specjalnej konstrukcji, pompa magnetyczna, wprawiająca gaz w ciągły ruch jednokierunkowy, rura długości 100 cm z okienkami kwarcowymi do zdejmowania widm absorbcyjnych, naczynko do wykrapiania fazy gazowej itd.

Przebieg reakcji pierwotnej w opisanej aparaturze można śledzić manometrycznie, przez kolejne zdejmowanie widm absorbcyjnych, przez wykonanie analizy chemicznej oraz metodą destylacji analitycznej.

Szczegóły budowy aparatury są przedstawione na rys. 1, str. 177.

Zusammenfassung.

Es wird eine neue Apparatur beschrieben, die zur Untersuchung photochemischer Gasreaktionen (insbesondere der gesättigten Kohlenwasserstoffe) bestimmt ist.

Die wesentlichen Teile dieser Anordnung bestehen aus einer Quarzlampe besonderer Bauart, einer magnetischen Kolbenpumpe, welche den dauernden Umlauf der zu belichtenden Gasphase durch das Reaktionsgefäß sichert, des weiteren eines Absorptionsrohres, einer Ausfrierflasche usw.

Die Primärreaktion wird manometrisch sowie durch spektrale Messungen, durch die chemische Analyse und destillationsanalytisch verfolgt.

Die Einzelheiten der beschriebenen Apparatur sind aus Fig. 1, Seite 177 zu entnehmen.

Physik.-Chemisches Institut
der Johann Kasimir Universität. Lwów.

PRZYPIŚY.

- 1) W. Kemula, Roczniki Chem. **10**, 273 (1930) i inni.
 - 2) W. Kemula i St. Mrazek, Z. physik. Chem. B. **23**, 358 (1933);
 - 3) W. Brenschede, Z. physik. Chem. A. **178**, 74 (1936).
 - 4) V. N. Ipatiew, Ind. Eng. Chem. **37**, 1067 (1935).
-

Zastosowanie analizy termicznej do oznaczenia efektów cieplnych w układach dwuskładnikowych i trójskładnikowych.

III. Pomiary ciepła topnienia eutektoidów.

Mesures de la chaleur de fusion des eutectoïdes.

(Otrzymano 2. IV. 1937 r.)

Asocjacja i depolimeryzacja są zjawiskami powszechnymi wśród związków organicznych — zjawiskami, zbadanymi dotychczas dla znacznej ilości połączeń organicznych. Wiadomo, że roztwory zasocjowane wykazują wzrost asocjacji wraz z obniżeniem temperatury, natomiast zmniejszenie asocjacji wraz z podwyższeniem temperatury.

Jeśli zastosować powyższe rozważanie do mieszanin związków organicznych i jeden ze składników mieszaniny traktować jako rozpuszczalnik, a drugi jako ciało rozpuszczone, to przypuszczać by należało, że wraz z dodatkiem ciała rozpuszczonego i tym samym obniżeniem się temperatury, asocjacja ulega zwiększeniu — wyrazem czego będzie obniżenie się wartości ciepła topnienia — poniżej teoretycznej, obliczonej ze stechiometrycznego składu stopu.

Obniżenie się wartości ciepła topnienia następować będzie do punktu, w którym do głosu dojdzie rozpuszczalnik jako ciało rozpuszczone.

Siły, powodujące asocjację w związkach krystalicznych, są analogiczne do siłami sieciowymi van der Waalsa, działającymi w siatce krystalograficznej między pojedynczymi cząsteczkami.

Wyrazem tych sił jest wartość ciepła topnienia, która przy występującej asocjacji zmniejsza się wskutek zużycia pewnej ilości energii cieplnej na wzajemne powiązanie cząsteczek. Depolimeryzacja natomiast wpływa na powiększenie wartości ciepła topnienia o wielkość ciepła, wyzwolonego podczas rozbicia zasocjowanej cząsteczki. Jednocześnie należy stwierdzić, że wielkość ciepła topnienia będzie zależała od formy przestrzennej cząsteczki i wzajemnego rozmieszczenia (P i r s c h)¹⁾.

Nie bez wpływu na asocjację i depolimeryzację będzie również współczynnik aktywacji poszczególnych składników. Tematem pracy niniejszej jest zbadanie, czy w punkcie eutektycznym układów wieloskładnikowych następuje asocjacja cząsteczek.

Zagadnienie to, o ile nam wiadomo, poruszył pierwszy Offer²⁾. Badał on efekty cieplne przy powstawaniu kryohydratów i stwierdził, że

ciepło ich krystalizacji równa się ciepłu krystalizacji składników w stosunku stechiometrycznym do składów kryohydratu. Zgodnie z rozważaniami powyższymi sprawa dla eutektyków organicznych winna wyglądać inaczej.

Jako kryterium posłużyły wartości ciepła topnienia, oznaczone dla poszczególnych punktów diagramów metodą poprzednio opisaną³⁾.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Zbadaliśmy ciepło topnienia czystych składników i eutektyków w czterech układach dwuskładnikowych i jednym trójskładnikowym, i porównaliśmy otrzymane doświadczalnie ciepło topnienia eutektyku dla każdego z układów z ciepłem topnienia, obliczonym na podstawie składu eutektyku z ciepła topnienia substancji czystych.

Pomiary temperatury i aparatura opisane są w poprzedniej pracy. Temperatury podane są w skali zwykłej, nie Kelvina, z dokładnością do $\pm 0,1^{\circ}$. Ciepło topnienia w gramokaloriach. Skład eutektyku jest podany w procentach wagowych.

I. Układ. \leftrightarrow α -naftol — β -naftol.

Badane substancje posiadały punkty topnienia: α -naftol $95,0^{\circ}$, β -naftol $120,0^{\circ}$. Skład eutektyku: 61,0% α -naftolu i 39,0% β -naftolu. Punkt topnienia eutektyku $71,0^{\circ}$ ⁴⁾. Wartość ciepła topnienia: α -naftolu, wzięta z pracy Andrews a, L y n n a i J o h n s t o n a⁵⁾, wynosi 38,08 kal/g, β -naftolu — 31,17 kal/g. Ciepło topnienia eutektyku, obliczone stechiometrycznie: 34,86 kal/g.

Ciepło topnienia eutektyku, oznaczone przez nas doświadczalnie przez porównanie długości zatrzymania eutektyku w temperaturze krystalizacji z długością zatrzymania dwufenylu (temp. topn. $70,2^{\circ}$) i jego ciepłem topnienia ($28,5$ kal/g)⁶⁾ wynosi

35,08 kal/g.

II. Układ. \leftrightarrow α -naftol — mocznik.

Temperatury topnienia badanych substancji wynosiły: α -naftolu $95,0^{\circ}$, mocznika $132,0^{\circ}$. Skład eutektyku: 82,0% α -naftolu i 18,0% mocznika. Punkt topnienia eutektyku: $68,5^{\circ}$ ⁷⁾. Ciepło topnienia α -naftolu według Andrews a, L y n n a i J o h n s t o n a⁵⁾ wynosi 38,08 kal/g. Ciepło topnienia mocznika według Howells a wynosi 15,2 kal/g⁸⁾. Ciepło topnienia eutektyku, obliczone stechiometrycznie z danych, określających ciepło topnienia czystych składników, wynosi 33,97 kal/g.

Ciepło topnienia eutektyku, oznaczone doświadczalnie przez porównanie długości zatrzymania eutektyku w temperaturze krystalizacji z długością zatrzymania dwufenylu (temp. topn. $70,2^{\circ}$) i jego ciepłem topnienia ($28,5$ kal/g)⁶⁾ wynosi

35,81 Kal/g.

III. Układ. \leftrightarrow Acetamid — mocznik.

Temperatury topnienia: acetamidu $79,5^{\circ}$, mocznika $132,0^{\circ}$. Skład eutektyku: $64,0\%$ acetamidu i $36,0\%$ mocznika. Punkt topnienia eutektyku $54,5^{\circ}$ ⁹⁾. Ciepło topnienia acetamidu, przez nas oznaczone, wynosi $60,13$ kal/g³⁾. Ciepło topnienia mocznika według Howellsa wynosi $15,2$ kal/g⁸⁾. Ciepło topnienia eutektyku, obliczone stechiometrycznie z danych, określających ciepło topnienia czystych składników, wynosi $43,96$ kal/g.

Ciepło topnienia eutektyku, oznaczone przez nas doświadczalnie przez porównanie długości zatrzymania eutektyku w temperaturze krystalizacji z długością zatrzymania *p*-dwuchlorobenzenu (temp. topn. $53,0^{\circ}$) i jego ciepłem topnienia ($29,5$ kal/g)¹⁰⁾ wynosi

43,96 kal/g.

IV. Układ. \leftrightarrow Acetamid — β -naftol.

Temperatura topnienia składników: acetamidu $39,5^{\circ}$, a β -naftolu $120,0^{\circ}$. Skład eutektyku: $50,0\%$ acetamidu i $50,0\%$ β -naftolu. Temperatura topnienia eutektyku wynosi $55,0^{\circ}$ ¹¹⁾. Ciepło topnienia acetamidu, przez nas oznaczone, wynosi $60,13$ kal/g³⁾. Ciepło topnienia β -naftolu według Andrews a, Lynna i Johnstona⁵⁾ wynosi $31,17$ kal/g. Ciepło topnienia eutektyku, obliczone stechiometrycznie z danych, określających ciepło topnienia czystych składników, wynosi $45,65$ kal/g.

Ciepło topnienia eutektyku, oznaczone doświadczalnie przez porównanie długości zatrzymania eutektyku w temperaturze krystalizacji z długością zatrzymania *p*-dwuchlorobenzenu (temp. topn. $53,0^{\circ}$) i jego ciepłem topnienia ($29,5$ kal/g)¹⁰⁾ wynosi

39,62 kal/g.

V. Układ. \leftrightarrow Fenacetyna — antipiryna — sulfonal.

Temperatura topnienia składników: fenacetyny — $135,0^{\circ}$, antipiryny — $112,0^{\circ}$, i sulfonalu — $125,0^{\circ}$. Skład eutektyku: $26,0\%$ fenacetyny, $42,0\%$ antipiryny i $32,0\%$ sulfonalu. Temperatura eutektyku $69,0^{\circ}$ ¹²⁾. Ciepło topnienia składników w kal/g: fenacetyny $32,68$, antipiryny $35,63$, sulfonalu $33,92$. Ciepło topnienia eutektyku, obliczone stechiometrycznie z danych, określających ciepło topnienia czystych składników, wynosi $33,94$ kal/g.

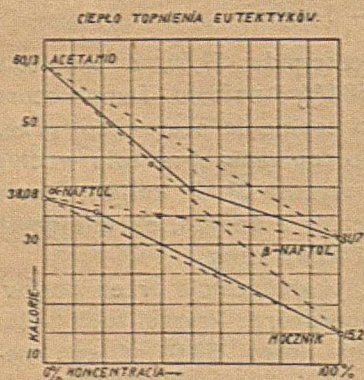
Ciepło topnienia eutektyku, oznaczone przez nas doświadczalnie przez porównanie długości zatrzymania eutektyku w temperaturze krystalizacji z długością zatrzymania dwufenylu (temp. topn. $70,2^{\circ}$) i jego ciepłem topnienia ($28,5$ kal/g)⁵⁾ wynosi

34,51 kal/g.

Zestawienie otrzymanych wyników daje następująca tablica:

Nr	Układ	Ciepło topnienia H eutektyków w kal/g		Różnica w %
		obliczone stechiometr.	oznaczone doświadczaln.	
1.	α -naftol — β -naftol	34,86	35,08	+ 0,63
2.	α -naftol — mocznik	33,97	35,81	+ 5,42
3.	acetamid — mocznik	43,96	43,36	- 0,14
4.	acetamid — β -naftol	45,65	39,62	-13,20
5.	fenacetyna — antypiryna — sulfonal .	33,93	34,51	+ 1,68

Przedstawiając obliczone i otrzymane doświadczalnie wartości ciepła topnienia substancji czystych i eutektyków układów dwuskładnikowych w układzie współrzędnych, otrzymujemy poniżej podany wykres. Proste, łączące wartości ciepła topnienia czystych składników, dają teoretyczne wartości ciepła topnienia poszczególnych punktów diagramu. Otrzymane doświadczalnie ciepła topnienia eutektyku oznaczono punktami.



Rys. 1.

Metoda pomiaru ciepła krystalizacji, stosowana przez nas, posiada dokładność wahającą się w granicach 1—3%. Stwierdzić więc należy, że układy α -naftol — β -naftol, acetamid — mocznik, oraz fenacetyna — antypiryna — sulfonal dają eutektyki, których ciepło topnienia odpowiada ciepłu topnienia czystych składników w stosunku stechiometrycznym. W wyniku czego należy przyjąć, że cząsteczki czystych

składników mieszaniny eutektycznej nie są zasocjowane, oraz że ich wzajemne ugrupowanie przestrzenne nie ulega znaczniejszej zmianie w kierunku wytworzenia się sił sieciowych van der Waalsa.

Inaczej przedstawia się sprawa układów α -naftol — mocznik, oraz acetamid — β -naftol. Układy te tworzą związki molekularne, których ciepła topnienia dotychczas nie oznaczono. W skład ciepła topnienia eutektyku takiego wchodzić będzie prawdopodobnie ciepło topnienia związku, w wyniku czego otrzymaliśmy znaczniejsze różnice między wartościami ciepła topnienia, obliczonymi stechiometrycznie z ciepła topnienia czystych składników, a oznaczonymi doświadczalnie.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Schmelzwärmen der Eutektika folgender Mehrstoffsysteme bestimmt:

α -Naphtol — β -Naphtol	(35,08 Kal/g)
α -Naphtol — Harnstoff	(35,81 Kal/g)
Acetamid — Harnstoff	(43,36 Kal/g)
Acetamid — β -Naphtol	(39,62 Kal/g)
Phenacetin — Antipyrin — Sulfonal	(34,51 Cal/g).

Die gefundenen Schmelzwärmen sind in guter Übereinstimmung mit den stöchiometrisch berechneten. Eine Ausnahme bilden die Systeme α -Naphtol — Harnstoff und Acetamid — β -Naphtol, in welchen Molekülverbindungen auftreten.

Marzec 1937 r.

Zakład Chemii Farmaceutycznej
Uniwersytetu Poznańskiego.

P R Z Y P I S Y:

- 1) Pirsch, B. **70**, 12 (1937);
 - 2) Offer, Wiener Akad. Sitzungsber. **81**, 1058 (1880);
 - 3) K. Hrynakowski i A. Smockiewiczowa, Roczniki Chem. **17**, 165 (1937);
 - 4) Crompton i Whitely, J. Chem. Soc. **67**, 327 (1895);
 - 5) Andrews, Lynn i Johnston, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 1274 (1926);
 - 6) Eykman, Z. physik. Chem. **4**, 497 (1889);
 - 7) A. N. Puschin i D. König, Monatsh. **49**, 75 (1928);
 - 8) Howells, J. Chem. Soc. London, 915 (1929);
 - 9) K. Hrynakowski i M. Szmyt, Z. physik. Chem. (A), **174**, 60 (1935);
 - 10) Narbutt, Z. Elektrochem. **25**, 51 (1919);
 - 11) Kremann i Auer, Monatsh. **39**, 441 (1928);
 - 12) K. Hrynakowski i Fr. Adamanis, Roczniki Chem. **14**, 466 (1934).
-

HENRYK KUCZYŃSKI

O produktach bromowania dwu-*p*-toluidydu kwasu *d*-winowego.

Les produits de la bromuration du di-*p*-toluidide de l'acide *d*-tartrique.

(Otrzymano 6. IV. 1937 r.)

Niedawno w Rocznikach Chemii poddał prof. R. Małachowski¹⁾ krytyce wyniki prac dra A. Wróbla, dotyczące się kondensacji bezwodnika dwuacetylowinowego z aminami aromatycznymi. Między innymi zajął się prof. R. Małachowski otrzymanym przez dra A. Wróbla produktem kondensacji *p*-toluidyny z bezwodnikiem dwuacetylowinowym. Produkt ten uważa dr A. Wróbel za 3.3'-dwuoksy-5.5'-dwumetylo-2.2'-dwiindolil. Skomplikowanej budowy tego związku mają dowodzić: analiza elementarna azotu, zachowanie się wobec czynników utleniających i hydrolizujących oraz własności produktów bromowania i nitrowania. Związek ten jest natomiast według prof. R. Małachowskiego już znanym w literaturze dwu-*p*-toluidydem kwasu *d*-winowego. Dowodzą tego bezspornie wyniki analizy elementarnej węgla, wodoru i azotu oraz temp. topnienia, identyczna z podaną w literaturze dla dwu-*p*-toluidydu kwasu *d*-winowego. W konsekwencji tego wyraża prof. R. Małachowski twierdzenie, że odpowiednio inna byłaby też budowa bromopochodnych, otrzymanych przez dra A. Wróbla.

W omawianym przypadku należało by się spodziewać bromopochodnych *p*-toluidyny z bromem w pierścieniu. Celem przekonania się o tym przeprowadziłem badania produktów bromowania w alkoholu i kwasie octowym, otrzymanych ściśle według przepisów dra A. Wróbla. Badania te wykazały, że:

1. Opisany przez dra A. Wróbla 2.2'-dwubromo-3.3'-dwuketo-5.5'-dwumetylo-2.2'-dwiindolil o temp. topnienia 74° jest 2.6-dwubromo-*p*-toluidyną. Dowodzi tego niezbiecie fakt, że temp. topnienia mieszaniny związku, otrzymanego według przepisu dra A. Wróbla z 2.6-dwubromo-*p*-toluidyną, przygotowaną według Fuchsa²⁾, nie wykazała depresji. Podobnie zachowały się i ich pochodne acetylowe.

2. Opisana przez dra A. Wróbla 2-bromo-3-keto-5-metylo-2.2'-indolilo-3'-keto-5'-metylo-indolenina o temp. topnienia 210° jest najprawdopodobniej dwu-*p*-[2.2'-dwubromo-toluidydem] kwasu *d*-winowego. Dowodzi tego analiza elementarna tego związku na azot oraz otrzymanie produktu zmydlania tego związku. Okazała się nim 2-bromo-*p*-toluidyna, zidentyfikowana na podstawie temp. topnienia otrzymanej acetylo-po-

chodnej. Należy oprócz tego zaznaczyć, że związek o temp. topnienia 210° tworzy się nie tylko w przypadku, podanym przez dra A. Wróbla, to znaczy przy bromowaniu substancji o temp. topnienia 264° w kwasie octowym, ale i przy bromowaniu tej samej substancji w alkoholu małym nadmiarem bromu w temperaturze ok. 30° . W warunkach, podanych przez dra A. Wróbla, bromowanie w alkoholu przebiega gwałtownie, powodując zmydlenie toluidydu wraz z utworzeniem bromowodoru 2.6-dwubromo-*p*-toluidyny.

3. Mylne wnioski dra A. Wróbla odnośnie do budowy omawianych związków należy tłumaczyć błędnym oznaczeniem azotu, a to zarówno w substancji o temp. topnienia 264° , jak i jej bromopochodnej o temp. topnienia 210° .

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Dwu-p-toluidyd kwasu d-winowego. Kondensację *p*-toluidyny z bezwodnikiem dwuacetylowinowym przeprowadziłem ściśle według przepisu dra A. Wróbla. Otrzymany produkt, przekrystalizowany dwukrotnie z kwasu octowego, posiadał temp. topnienia 264° .

2.6-dwubromo-p-toluidyna: 1 g wyżej wymienionego produktu zawieszono w 5 cm^3 alkoholu i zadano 1 cm^3 bromu. Następuje silne ogrzanie się i ciecz staje się klarowną. Wydzielone po oziębieniu kryształy przekrystalizowano z alkoholu. Jest to bromowodorek zasady, odpowiadający własnościami związkowi dra A. Wróbla o temp. topnienia 221° . Roztwór alkoholowy tego związku, wlany do rozcieńczonego amoniaku, wydzielił osad, który, przekrystalizowany z alkoholu, posiadał temp. topnienia 76° (u dra A. Wróbla 74°). Temperatura topnienia mieszaniny tego związku z 2.6-dwubromo-*p*-toluidyną nie wykazała depresji.

Acetylo-2.6-dwubromo-p-toluidyna: 0,15 g związku o temp. topnienia 76° ogrzewano na łaźni wodnej z 0,15 g bezwodnika octowego przez 2 godz. Wydzielone podczas ogrzewania pryzmatyczne kryształy, przekrystalizowane z alkoholu, wykazały temp. topnienia $199\text{--}200^{\circ}$. Temperatura topnienia mieszaniny tego związku z przygotowaną według Ulffersa i v. Jansona³⁾ acetylo-2.6-dwubromo-*p*-toluidyną nie wykazała depresji.

Dwu-p-[2.2-dwubromotoluidyd] kwasu d-winowego: 1 g produktu o temp. topnienia 264° zawieszono w 5 cm^3 kwasu octowego i zadano 1 cm^3 bromu. Następuje ogrzanie się i ciecz przy mieszaniu staje się klarowną. Wydzielone po oziębieniu się roztworu kryształy, przekrystalizowane z alkoholu, posiadały opisane przez dra A. Wróbla własności i topiły się w temperaturze 210° . Analiza dała wyniki następujące:

I. 35,3 mg substancji, $1,88 \text{ cm}^3$ azotu ($15^{\circ}, 742 \text{ mm. Hg}$)

II. 34,8 „ „ „ 1,84 „ „ ($15^{\circ}, 742 \text{ mm. Hg}$)

Wyliczono dla: $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}_2$: 5,76% N. Znaleziono: I. 6,01% N

II. 5,96% N

(Oznaczenie przez dra A. Wróbla azotu w tej samej subst. wyniosło: 7,59% N).

Acetylo-2-bromo-*p*-toluidyna: 0.5 g związku o temp. topnienia 210° zadano 5 cm³ alkoholu, 2 cm³ 85% kwasu siarkowego i ogrzewano do wrzenia przez godzinę. Następnie dodano 5 cm³ wody, odpędzono alkohol i po zalkalizowaniu poddano destylacji z parą wodną. Otrzymano ciężki niekrzepnący olej. 0.15 g tego oleju ogrzewano z 0.15 g bezwodnika octowego na łaźni wodnej przez 2 godziny. Po oziębieniu kryształuje związek w długich lśniących igłach. Przekryształowany z alkoholu posiadał temp. topnienia 117,5° charakterystyczną dla acetylo-2-bromo-*p*-toluidyny⁴⁾.

Instytut Chemii Organicznej
Politechniki Lwowskiej.

Zusammenfassung.

Im Zusammenhang mit der Kritik einiger Arbeiten von Dr. A. Wróbel¹⁾ wurden Bromderivate, welche er aus dem Kondensationsprodukte von *p*-Toluidin und Diacetylweinsäure-Anhydrid erhalten hatte, einer Untersuchung unterworfen. Es wurde folgendes festgestellt: 1) Das von Dr. A. Wróbel beschriebene „2.2'-Dibrom-3.3'-Diketo-5.5'-Dimethyl 2.2'-Diindolil“ vom Smp. 76° (Smp. d. Acetylderivates 199°-200°) ist in Wirklichkeit 2.6-Dibrom-*p*-Toluidin, was durch Vergleich mit dem aus *p*-Toluidin erhaltenen 2.6-Dibrom-*p*-Toluidin²⁾ und Acetyl-2.6-Dibrom-*p*-Toluidin⁴⁾, bewiesen werden konnte. 2) Das von Dr. A. Wróbel beschriebene 2-Brom-3-Keto-5-Methyl-2.2'-Indolil-3-Keto-5-Methyl-Indolein von Smp. 210° ist wahrscheinlich Di-*p*-2.2'-Dibromtoluid der *d*-Weinsäure. Smp. des Acetylderivates des Verseifungsproduktes (117,5°) war identisch mit dem von Claus u. Steinberger⁴⁾ für Acetyl-2-Brom-Toluidin angegebenen.

Organisch-chemisches Institut
d. Technischen Hochschule Lwów.

PRZYPISY.

1) R. Małachowski, Roczniki Chem. 17, 33 (1937); 2) W. Fuchs, Monatsh. 36, 119 (1915); 3) Ulfers i v. Janson, Ber. 27, 99 (1894); 4) Claus, Steinberger, Ber. 16, 913 Anm. (1883).

Współczynniki aktywności nitrobenzenu w układach dwuskładnikowych z niektórymi pochodnymi benzenu.

Les coefficients d'activité du nitrobenzène dans des systèmes binaires
avec quelques dérivés du benzène.

(Otrzymano 7. IV. 1937 r.)

Badanie aktywności ciał w układach sprowadza się do stwierdzenia oddziaływania składników na występujące w nich siły międzycząsteczkowe van der Waalsa.

Określeniem tym oznaczamy zespół sił, powodujących wszelkie odchylenia od idealnych praw gazowych, siły powodujące asocjację, polimeryzację, powstawanie związków cząsteczkowych, — jeszcze nie stanowiące natomiast wiązania chemicznego.

Wobec aktualności zagadnienia wymienimy tu krótko znaczenie stosowanej przez nas nomenklatury:

Asocjacją nazwiemy występowanie kompleksów dwu lub więcej jednorodnych cząsteczek. *Polimeryzacja* jest szczególnym przypadkiem asocjacji, kiedy wielkością kompleksów rządzi prawo stosunków stałych.

Związek cząsteczkowy jest to kompleks cząsteczkowy składający się z cząsteczek *r ó ż n o r o d n y c h*.

Na potencjał sił van der Waalsa cząsteczki składają się zasadniczo¹⁾: efekt wywołany przez polaryzację poszczególnych atomów, tzw. efekt indukcyjny czyli efekt Debye'a; poza tym efekt dyspersyjny, polegający na wzajemnym oddziaływaniu i przeszkodach w ruchu elektronów, tzw. efekt Londona; wreszcie, elektrostatyczny potencjał momentów elektrycznych poszczególnych wiązań — efekt dipolowy, który jednak tylko w razie cząsteczek o dużych momentach wywiera znaczniejszy wpływ na potencjał sił van der Waalsa.

Praca niniejsza zawiera badania nad aktywnością grupy nitrowej, podstawionej do pierścienia benzenowego. Wprowadzenie tej grupy o momencie $-3,8 \cdot 10^{-18} \text{ }^2$) do cząsteczki benzenu powoduje wystąpienie w niej momentu elektrycznego $3,93 \cdot 10^{-18} \text{ }^3$).

Celem pracy było stwierdzenie, czy istnienie tak stosunkowo dużego momentu elektrycznego w cząsteczce wpływa na jej potencjał sił van der Waalsa do tego stopnia, żeby cząsteczka wykazywała aktywność.

Zbadane zostały układy nitrobenzenu z benzenem, fenolem, benzaldehydem i kwasem benzoesowym. Nitrobenzen, benzen i benzaldehyd zostały oczyszczone przez kilkakrotną destylację frakcjonowaną.

Składniki, użyte do badań, wykazywały następujące temperatury krystalizacji:

Nitrobenzen (C ₆ H ₅ .NO ₂)	Benzen (C ₆ H ₆)	Fenol (C ₆ H ₅ OH)	Benzaldehyd (C ₆ H ₅ CHO)	Kw. benzoesowy (C ₆ H ₅ COOH)
5,9 ^o	5,4 ^o	40,5 ^o	(żywice)	121,8 ^o

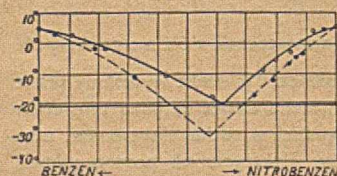
Badanie układów nitrobenzenu z benzenem i benzaldehydem wykonaliśmy metodą analizy termicznej w łaźni powietrznej, umieszczonej w naczyniu Dewara z ciekłym powietrzem. Równomierny spadek temperatury osiągnęliśmy przez połączenie łaźni powietrznej z pompą próżniową.

Układy z fenolem i kwasem benzoesowym zbadane zostały w łaźni powietrznej, chłodzonej poniżej 25^o mieszaniną oziębiającą. Temperatury krystalizacji zbadano z dokładnością $\pm 0,2^{\circ}$ termometrem, uprzednio sprawdzonym na podstawie porównania z termoparą, skalibrowaną przez Phys. Techn. Reichsanstalt w Berlinie.

Układ benzen—nitrobenzen. Zestawienie temperatur równowag faz stałych — ciekłych zawiera tabl. 1, według której sporządzony został diagram (rys. 1).

Tablica 1.

% wag. nitrobenzenu .	100	92,3	85,5	78,8	74,8	68,3	57,6	41,8	21,5	10,5	—
Temp. początku krystalizacji .	5,9 ^o	3,2 ^o	-3,2 ^o	-5,6 ^o	-7,7 ^o	-12,6 ^o	-18,2 ^o	-10,5 ^o	-2,8 ^o	3,0 ^o	5,4 ^o
Temp. II zatrzymań . .	—	-21,2 ^o	—	-21,4 ^o	-21,2 ^o	-23,0 ^o	-23,2 ^o	-22,8 ^o	-23,0 ^o	—	—



Rys. 1.

W diagramie układu benzen—nitrobenzen krzywa początków krystalizacji składa się z dwóch gałęzi, przecinających się w punkcie eutektycznym wobec 62,5% wag. (59,1% mol.) nitrobenzenu i temperatury $-21,2^{\circ}$.

Układ powyższy zbadany został uprzednio przez J. Linarda⁴⁾ który oznaczył eutektyk wobec 51% mol. nitrobenzenu i $-24,0^{\circ}$.

Różnica z naszym wynikiem polega prawdopodobnie na pewnej skłonności roztworów stężonych obu składników do przechłodzeń, którą zauważyliśmy także w naszych badaniach.

Na rys. 1 podany został także wykres idealnej krzywej krystalizacji (linia kreskowana), obliczonej na podstawie równania Le Chateliera⁵⁾:

$$\ln x = -\frac{L}{R T_0} \cdot \frac{\Delta T}{T}$$

Wstawiając za L dla nitrobenzenu wartość 2763 kal/mol⁶⁾, dla benzenu zaś 2417 kal/mol, obliczyliśmy dla doświadczalnego T i ΔT wartości x , zaznaczone w rysunku kropkami. Ze stosunku koncentracji idealnej do doświadczalnej obliczyliśmy współczynniki aktywności x/a .

Δt	% mol. $C_6H_5NO_2$ obl.	% mol. $C_6H_5NO_2$ dośw.	x/a obl.
2,7 ^o	95,3	88,4	1,0776
9,1 ^o	84,6	78,97	1,0732
11,5 ^o	80,8	70,2	1,1510
13,6 ^o	77,6	65,3	1,1870
18,5 ^o	70,4	57,8	1,2190
24,1 ^o	62,8	46,3	1,3562

Δt	% mol. C_6H_6 obl.	% mol. C_6H_6 dośw.	x/a
2,4 ^o	96,3	93,03	1,035
8,2 ^o	87,6	85,21	1,028
15,9 ^o	76,9	68,7	1,120

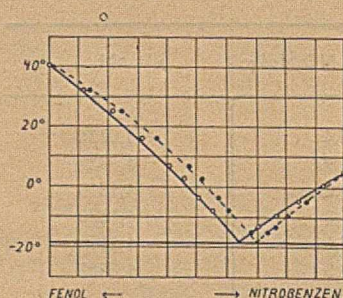
Współczynniki aktywności wahają się około jedności; w miarę wzrostu koncentracji roztworów następuje na ogół wzrost współczynników aktywności.

Układ fenol—nitrobenzen. Układ fenol—nitrobenzen zbadany został przez A. D a h m s a ⁷⁾, przy czym stwierdzono prawdopodobieństwo wydzielania się z płynnej mieszaniny kryształów mieszanych. Wyniki naszych badań zestawione są w tabl. 2, na podstawie której wykonaliśmy rys. 2.

Tablica 2.

% wag. nitrobenzenu . .	—	11,5	21,5	31,5	40,5	45,0	50,6
Temp. pocz. krystalizacji . . .	40,5 ^o	32,5 ^o	25,3 ^o	16,5 ^o	7,2 ^o	3,0 ^o	—3,0 ^o
Temp. II zatrzymań	—	—	—17,0 ^o	—16,5 ^o	—16,4 ^o	—16,4 ^o	—17,2 ^o
% wag. nitrobenzenu . .	55,0	68,0	70,0	76,5	84,0	92,5	100
Temp. pocz. krystalizacji . . .	—7,5 ^o	—14,2 ^o	—12,3 ^o	—9,2 ^o	—4,2 ^o	+0,8 ^o	+5,9 ^o
Temp. II zatrzymań	—16,7 ^o	—16,4 ^o	—17,0 ^o				

Jak wynika z diagramu, krzywa początków krystalizacji składa się z dwóch gałęzi, opadających stosunkowo równomiernie ku eutektykowi. Tabela zawiera temperatury drugich zatrzymań, odpowiadających kry-



Rys. 2.

stalizacji eutektycznej, uchwyconej w szeregu mieszanin. Z przebiegu krystalizacji wynika, że z mieszanin nie wydzielają się roztwory stałe. Eutektyk układu zawiera 64,5% wag. (58,3% mol.) nitrobenzenu; jego temperatura krystalizacji wynosi $-16,4^{\circ}$.

Do obliczeń teoretycznej krzywej krystalizacji przyjęliśmy dla fenolu ciepło krystalizacji 2343 kal/mol^8).

Zestawienie współczynników aktywności nitrobenzenu:

Δt	% mol. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NO}_2$ obl.	% mol. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NO}_2$ dośw.	x/a
$5,1^{\circ}$	91,2	90,4	1,009
$10,1^{\circ}$	83,04	80,8	1,037
$15,1^{\circ}$	75,96	71,30	1,065
$18,2^{\circ}$	70,81	64,04	1,106
$20,1^{\circ}$	68,22	61,87	1,103

Zestawienie dla fenolu:

Δt	% mol. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ obl.	% mol. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ dośw.	x/a
$8,0^{\circ}$	89,23	90,96	0,9807
$15,2^{\circ}$	80,14	82,69	0,9692
$24,0^{\circ}$	69,71	74,00	0,9420
$33,3^{\circ}$	59,62	66,03	0,9029
$37,5^{\circ}$	55,37	61,53	0,8999
$43,5^{\circ}$	49,61	56,09	0,8845
$47,5^{\circ}$	45,92	51,79	0,8880

Współczynniki aktywności nitrobenzenu są nieco większe od jedności i wzrastają normalnie ze wzrostem koncentracji roztworów; współczynniki fenolu natomiast są mniejsze od jedności i maleją ze wzrostem koncentracji mieszanin. Przebieg krzywej krystalizacji doświadczalnej poniżej krzywej idealnej tłumaczy się skłonnością fenolu do przechłodzeń, które wzrastało ze wzrostem koncentracji mieszaniny eutektycznej.

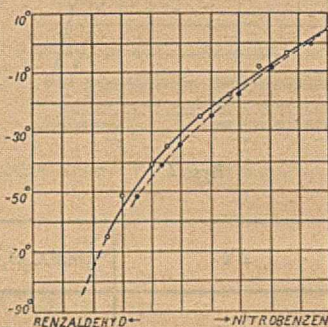
Układ benzaldehyd—nitrobenzen. Badania układu nitrobenzenu z benzaldehydem połączone były ze znacznymi trudnościami z powodu tworzenia się z benzaldehydu żywic. Nie udało się nam stwierdzić temperatury krystalizacji oczyszczonego i przedestylowanego benzaldehydu mimo powtarzanego przechładzania płynu do -130° i następnego ogrzewania.

Diagram rys. 3, otrzymany według tabl. 3, wykazuje krzywą początków krystalizacji nitrobenzenu, obniżającą się ze wzrastającą koncentracją benzaldehydu.

Tablica 3.

% wag. nitrobenzenu	23,5	30,0	39,7	44,0	53,5	62,2	74,0	84,0	100
Temp. pocz. krystalizacji . . .	-65,0 ^o	-50,8 ^o	-41,2 ^o	-35,0 ^o	-25,5 ^o	-16,5 ^o	-8,5 ^o	-2,8 ^o	+5,9 ^o

W mieszaninach o koncentracji benzaldehydu większej, niż 75% wag., nie mogliśmy stwierdzić temperatury krystalizacji: ze spadkiem temperatury płyn nabiera konsystencji żywcowatej i tęższe w postaci przezroczystej, szklistej masy.



Rys. 3.

Współczynniki aktywności nitrobenzenu wynoszą przy:

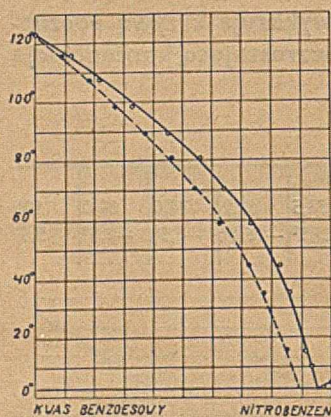
Δt	% mol. $C_6H_5 \cdot NO_2$ teor.	% mol. $C_6H_5 \cdot NO_2$ dośw.	x/a
5,9 ^o	98,5	92,2	1,068
14,4 ^o	78,6	73,7	1,066
22,4 ^o	66,2	63,8	1,073
31,4 ^o	56,9	52,9	1,075
40,9	47,1	40,4	1,166
47,1	39,9	36,2	1,102
56,7	31,2	26,98	1,156

Współczynniki aktywności wykazują wartości około jedności i wzrastają w miarę wzrostu koncentracji mieszanin.

Układ kwas benzoesowy—nitrobenzen. Wyniki badań tego układu zestawione są w tabl. 4, według której wykonany został diagram rys. 4.

Tablica 4.

% wag. nitrobenzenu	—	11,6	21,4	32,3	44,6	55,2	64,2	73,4	82,7	85,9	91,5	97,0	100
Temp. pocz. krystalizacji . . .	121,8 ^o	115,6 ^o	107,3 ^o	98,7 ^o	89,6 ^o	80,5 ^o	70,7 ^o	59,2 ^o	44,4 ^o	35,5 ^o	15,8 ^o	4,0 ^o	5,9 ^o
Temp. II zatrzymań	—	—	—	—	2,2 ^o	3,8 ^o	2,7 ^o	3,8 ^o	3,9 ^o	3,9 ^o	3,8 ^o	3,5 ^o	—



Rys. 4

Krzywa początków krystalizacji składa się z dwu gałęzi, przecinających się w punkcie eutektycznym wobec 95,5% wag. (95,6 mol.%) nitrobenzenu i temperatury 3,9°.

Poniżej podajemy zestawienie współczynników aktywności kwasu benzoesowego w układzie z nitrobenzenem, przy czym jako ciepło krystalizacji kwasu benzoesowego przyjęliśmy wartość 4138 kal/mol.⁹⁾

Δt	% mol. C_6H_5COOH obl.	% mol. C_6H_5COOH dośw.	x/a
6,2°	92,0	88,49	1,040
14,5°	81,95	78,62	1,042
23,1°	72,29	67,69	1,068
32,2°	62,91	55,41	1,135
41,3°	54,35	44,78	1,214
51,1°	46,02	35,77	1,287
62,6°	37,40	26,60	1,406
77,4°	28,01	17,33	1,616

W powyższym układzie zachodzi więc znacznie większy wzrost współczynnika aktywności ze wzrostem zawartości nitrobenzenu.

DYSKUSJA WYNIKÓW.

Badania nasze wykazały, że nitrobenzen w układach z benzenem, fenolem, benzaldehydem i kwasem benzoesowym tworzy proste mieszaniny oraz eutektyki. Stosunkowo mały wzajemny wpływ składników na współczynniki aktywności tłumaczy się obecnością równomiernych momentów grupowych w badanych związkach aromatycznych.

Poniżej podajemy zestawienie tych momentów elektrycznych:

Nazwa grupy	NO_2	OH	CHO	$COOH$
$\mu \cdot 10^{-18}$	-3,9	-1,7	-2,8	-0,9

Z zestawienia wynika, że momenty grupowe nitrobenzenu i kwasu benzoowego wykazują największą różnicę. Istotnie, współczynniki aktywności w tym układzie są największe, co świadczyłoby o wpływie nitrobenzenu na asocjację kwasu benzoowego. W układzie nitrobenzenu z benzenem różnica ta jest jeszcze większa, pomimo to współczynniki aktywności w tym układzie są zbliżone do jedności. Z powyższego wynika, że w przypadkach grup elektroujemnych różnice momentów elektrycznych nie wpływają na zdolności przyłączeniowe składników.

Zarządowi Funduszu Kultury Narodowej składamy serdeczne podziękowanie za pomoc materialną, która pozwoliła na uruchomienie działu kryogenicznego w Zakładzie.

Poznań, marzec 1937.

Zakład Chemii Farmaceutycznej U. P.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Gleichgewichtsverhältnisse fest-flüssig einiger Zweistoffsysteme, in denen Nitrobenzol die eine Komponente ist, untersucht und folgende Ergebnisse erhalten:

I Komponente	II Komponente	Eut. Temperatur	Mol. % Nitrobenzol im Eutektikum
Nitrobenzol	Benzol	-21,2°	59,1
	Phenol	-16,4°	58,3
	Benzaldehyd	Gläser	—
	Benzoessäure	3,9°	95,6

Aus den berechneten Aktivitätskoeffizienten geht hervor, dass trotz der Unterschiede im elektrischen Moment der homöopolaren Gruppen ihr Einfluss auf die Aktivität der Substanzen in den untersuchten Systemen unbedeutend ist.

PRZYPISY:

- 1) H. A. Stuart, Molekülstruktur, str. 6, Berlin 1934; 2) W. Hückel, Theoret Grundlagen der Organ. Chemie II, 43, Leipzig 1931; 3) Pöltz, Z. physik. Chem. (B) 20, 351 (1933); 4) Linard, Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tabellen, Eg., III, 566; 5) J. Hirshberg, Bull. Soc. Chim. Belg. 41, 190 (1932); 6) Dahms, Wied. Ann. 54, 486 (1895); 7) Stratton-Partington, Landolt-Börnstein, Physik. Chem. Tabellen II, 1429; 8) J. Johnston, D. K. Andrews i G. Lynn, J. Amer. Chem. Soc. 48, 1274 (1926); 9) S. Glasstone, Rec. Advances in Physic. Chemistry 122 (London 1933).

Koagulacja koloidalnego wodzianu żelazowego przez związki rtęciowe.

La coagulation de l'hydrate ferrique colloidal par les sels mercuriques.

(Otrzymano 8. IV. 1937 r.)

Cząstki koloidalnego wodzianu żelazowego są naładowane dodatnio. Zasadniczo winny je strącać tylko aniony; przekonano się jednak, że w tej kinetyce biorą udział i kationy, powiększając szybkość strącania. Następujące wyjaśnienie podał jeden z nas¹⁾: peptyzátorem wodzianu żelazowego jest FeCl_3 ; im go jest więcej, tym koloid trudniej się strąca przez ten sam elektrolit. Otóż FeCl_3 może wchodzić z dodawanym elektrolitem w związki podwójne, które przestają działać peptyzującó na $\text{Fe}(\text{OH})_3$; tak np. RbCl strąca silniej koloidalny wdzian żelazowy, niż NaCl ; jeszcze energiczniej działa CsCl , gdyż chlorek cezowy tworzy najtrwalsze związki zespolone z FeCl_3 . Zawartości FeCl_3 zmniejsza się wskutek powstawania tych związków i koloid staje się wrażliwszy na elektrolity.

W literaturze spotykamy inne jeszcze wyjaśnienie wpływu jonów o tym samym co koloid ładunku; podstawą ma być sorpcja jonów przez ziarna koloidu. Jeśliby istotnie tak być miało, to sorpcja katjonu Cs^+ przez dodatnio naładowany $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zwiększyłaby zawartość ładunków na ziarnach koloidu, który stałby się wtedy bardziej odporny na strącanie; wiemy, jak wyżej zaznaczono, że jest przeciwnie. Ale w sorpcji mogłaby uczestniczyć cała niezjonizowana cząsteczka, np. CsCl , powodując zmiany w stanie energetycznym ziarna i w jego budowie wewnętrznej, co mogłoby zmniejszać odporność koloidu.

Dla przekonania się, czy taki wpływ cząstek obojętnych jest możliwy, wykonaliśmy pomiary z chlorkiem i cyjankiem rtęciowym; związki te, jako sole metalu ciężkiego, winny łatwo ulegać sorpcji; poza tym ich zdolność do jonizacji jest niewielka; cyjanek rtęciowy prawie wcale nie rozszczepia się na jony.

Pomiary wykonywaliśmy tak, jak to już niejednokrotnie było opisane przez jednego z nas w komunikatach dawniejszych²⁾, z pomocą spektrofotometru K ö n i g a - M a r t e n s a, mierząc kąt α skręcenia nikola i wyliczając spólczynnik k szybkości koagulacji z równania:

$$k = \frac{1}{t} (\text{Igtga} - \text{Igtga}_0)$$

w którym t oznacza czas, jaki upłynął od chwili rozpoczęcia pomiaru; α_0 i a są to kąty, odczytane w chwili początkowej i po czasie t . Okres wstępny, zaraz po wlaniu elektrolitu do koloidu, odrzucaliśmy, gdyż wskutek niedostatecznego jeszcze zmieszania się elektrolitu z koloidem współczynnik k nie wykazywał stałości.

Światło stosowaliśmy czerwone. Naczynko absorpcyjne o szerokości wewnętrznej 25 mm znajdowało się w termostacie wodnym o 25° między dwiema szybkami, przez które światło z żarówki przechodziło do spektrofotometru, ulegając po drodze osłabieniu przez strącający się koloid $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Do naczynka wlewaliśmy 25 cm³ koloidu $\text{Fe}(\text{OH})_3$; mierzyliśmy kąt własny α_{00} ; po czym możliwie szybko wprowadzaliśmy 5 cm³ roztworu elektrolitu z parowniczką, pokrytej parafiną. Zarówno podczas wlewania elektrolitu, jak i podczas całego pomiaru, ciecz w naczynku absorpcyjnym była silnie mieszana z pomocą skręconego w spiralę mieszadła szklanego, obracanego mechanicznie.

Koloidalny roztwór $\text{Fe}(\text{OH})_3$ przygotowaliśmy, jak to opisano w jednym z dawniejszych komunikatów²⁾, biorąc Ferrum oxyd. dial. firmy Merck. Roztwór ten pozostawiliśmy na przeciąg kilku tygodni, aby się ustabilizował. Znalaziono w nim: 5,75 g Fe i 0,698 g Cl w litrze lub w stosunku atomowym:

$$\text{Fe} : \text{Cl} = 5,2 : 1$$

Pomiary z HgCl_2 . Sublimat jest trudno w wodzie rozpuszczalny: 70,6 g, czyli 0,26 mola w 1 litrze roztworu o 20°. Jonizuje się bardzo nieznacznie; według *M o r s e g o*³⁾ współczynnik pierwszego stopnia jonizacji równa się $2,8 \times 10^{-7}$, a drugiego: $3,5 \times 10^{-8}$. *L u t h e r*⁴⁾ oblicza, że w nasyconym roztworze sublimatu stężenie jonów HgCl^- wynosi 0,00015 mola, zaś jonów Hg^{2+} — ok. 10^{-8} mola. Stężenie jonów Cl^- ma być 0,00048 n czyli tak małe, że nawet NaCl o tym stężeniu pozostaje bez wpływu na koagulację $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Prócz tego w roztworze są jeszcze jony H^+ o stężeniu 0,00033 n, również bez wielkiego znaczenia na trwałość $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Pomiary wykazały, że nawet dodatek 5 cm³ nasyconego roztworu HgCl_2 do 25 cm³ koloidu $\text{Fe}(\text{OH})_3$ nie zmienia kąta $\alpha = 26,6^\circ$ w spektrofotometrze w ciągu kilkunastu minut; *sublimat nie strąca koloidu, naładowanego dodatnio*. Wskazuje to również, że HgCl_2 nie wchodzi z peptyzatorem FeCl_3 w związek podwójny; a także, iż przypuszczalna sorpcja niezjonizowanej cząsteczki HgCl_2 przez ziarna $\text{Fe}(\text{OH})_3$ nie zmienia ani liczby ładunków na nich, ani też ich wielkości.

Pomiary z $\text{HgCl}_2 + \text{KCl}$. Sole te dają kilka związków zespolonych⁵⁾, z których podstawowe są: $\text{HgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$ i $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{KCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$; to też sublimat rozpuszcza się łatwiej w obecności chlorków potasowców. Obie te sole istnieją obok siebie w roztworze wodnym, dając jony $[\text{HgCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ i $[\text{HgCl}_4]^{2-}$.

Pomiary wykonaliśmy w 2 kierunkach.

a) Wzięliśmy, jako stałe, stężenie KCl = 0,7 n; jako zmienne — stężenie HgCl_2 od 0,009 do 0,10 n $\frac{1}{2}$ HgCl_2 . Do 25 cm³ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dolewaliśmy

5 cm³ roztworu, zawierającego obie te sole. Dla przykładu podajemy w całości 2 pomiary w tabl. 1 i 2.

Tablica 1.

25 cm³ Fe(OH)₃ + 5 cm³
[0,7n KCl + 0,03 n 1/2 HgCl₂]

t min	α	k
0	27,8	—
1	26,1	31,9
2	24,6	30,6
3	23,1	30,6
4	21,7	30,5
5	20,5	29,8
6	19,2	30,0
7	17,8	30,7
8	16,5	31,3
		30,7

Tablica 2.

25 cm³ Fe(OH)₃ + 5 cm³
[0,7 n KCl + 0,07 n 1/2 HgCl₂]

t	α	k
0	21,9	—
1	18,6	77,1
2	15,8	76,2
3	13,2	77,9
4	11,1	77,9
5	9,3	78,0
		77,4

Tablica 3.

25 cm³ Fe(OH)₃ + 5 cm³ [0,7 n KCl + X norm. 1/2 HgCl₂]

X	$k \times 10^3$		$k \times 10^3$ przeciętne
	I	II	
0	—	27,2	27,2
0,009	27,4	27,2	27,3
0,01	26,8	27,1	27,0
0,02	27,7	27,2	27,4
0,03	30,7	30,9	30,8
0,04	44,6	45,6	45,1
0,05	58,1	57,6	57,8
0,06	62,6	63,1	62,8
0,07	77,4	77,4	77,4
0,08	83,5	87,2	85,4
0,09	91,5	90,8	91,2
nasycony	momentalnie		momentalnie

Przeciętne $k \times 10^3$ dla różnych zawartości HgCl₂ znajdujemy w tabl. 3 (po 2 równoległe pomiary I i II). Poniżej 0,02 n dodatek sublimatu pozostaje bez wpływu na szybkość koagulacji; w tych stężeniach jego związek podwójny z KCl rozpada się prawie całkowicie; od 0,02 n wzwyż następuje stopniowy wzrost k; linia nie biegnie jednolicie, lecz ma garb i punkt zwrotny; początkowo bowiem wskutek niewielkiej zawartości sublimatu i znacznego nadmiaru

KCl powstaje anion dwuwartościowy [HgCl₄]²⁻, silniej strącający koloid; w miarę wzrostu stężenia HgCl₂ równowa przesuwają się na korzyść anionu jednowartościowego [HgCl₃(H₂O)]⁻ i k maleje.

b) Drugą serię pomiarów wykonaliśmy ze zmiennym stężeniem KCl od 0,3 do 1n, biorąc, jako stałe, stężenie 0,08 n, 1/2 HgCl₂. Ostateczne wyniki pomiarów podajemy w tabl. 4. Spółczynnik szybkości $k \times 10^3$ silniej wzrasta, niż z czystym KCl (por. z tabl. 6), co wskazuje, że w koagulacji biorą udział także aniony zespolone.

Pomiary z cyjankiem rtęciowym $Hg(CN)_2$. Rozpuszczalność tej soli w wodzie jest nieco większa, niż sublimatu: 93 g/litr czyli 0,37 mola/litr w 20° . Cyjanek rtęciowy prawie wcale nie jonizuje się, należało przeto oczekiwać, że podobnie, jak sublimat, nie będzie miał żadnego wpływu na koagulację wodoru żelazowego; pomiary istotnie wykazały, że dodatek 5 cm^3 0,01n, a nawet nasyconego roztworu $Hg(CN)_2$ do 25 cm^3 koloidu $Fe(OH)_3$ nie zmienił kąta w spektrofotometrze w ciągu 30 minut.

Pomiary z $Hg(CN)_2 + KCl$. Cyjanek rtęciowy daje z KCl podobne, jak sublimat, sole złożone: $Hg(CN)_2 \cdot KCl \cdot xH_2O$ i $Hg(CN)_2 \cdot 2KCl^{\circ}$. I w tym przypadku wykonaliśmy dwie serie pomiarów.

a) Wzięliśmy, jako stałe, stężenie KCl = 0,7 n, a jako zmienne, stężenie $Hg(CN)_2$ od 0,01 n do nasyconego roztworu. Ostateczne wyniki znajdujemy w tabl. 5.

Spółczynnik koagulacji $k \times 10^3$ pozostaje prawie bez zmiany; dopiero powyżej $0,5 \text{ n } \frac{1}{2}$ $Hg(CN)_2$ nieco wzrasta. Wskazuje to, że sól podwójna między cyjankiem rtęciowym a chlorkiem potasu jest bardzo nietrwała w roztworze wodnym; zarazem dowodzi to, że sorpcja cyjanku rtęciowego przez dodatnio naładowane cząstki koloidu (co jest bardzo prawdopodobne) nie wpływa ani na stan ziaren, ani na trwałość koloidu. Teoria więc, starająca się wyjaśnić wpływ kationów na kinetykę koagulacji dodatnio naładowanego koloidu przez to, że cząsteczki obojętne wskutek sorpcji miałyby zmieniać stan energetyczny ziaren koloidu (np. ich liczbę ładunków), nie jest słuszna.

b) Braliśmy, jako zmienne, stężenie KCl od 0,3 do 1n, zaś, jako stałe, stężenie $0,74 \text{ n}$, $\frac{1}{2}$ $Hg(CN)_2$. Wyniki zawarte są w tabl. 6.

Spółczynnik $k \times 10^3$ wzrasta, ale powolniej, niż dla mieszaniny $HgCl_2 + KCl$ (por. z tabl. 4); ponieważ dodatek cyjanku rtęciowego wcale nie

Tablica 4.

$25 \text{ cm}^3 Fe(OH)_3 + 5 \text{ cm}^3$
[y norm. KCl + 0,08 n $\frac{1}{2}$ $HgCl_2$]

y	$K \times 10^3$ przeciętne
0	0
0,3	1,9
0,4	4,6
0,5	10,2
0,6	53,1
0,7	77,4
0,8	94,8
0,9	148,7
1,0	momentalnie

Tablica 5.

$25 \text{ cm}^3 Fe(OH)_3 + 5 \text{ cm}^3$
[0,7 n KCl + z norm. $\frac{1}{2}$ $Hg(CN)_2$]

Z	$k \times 10^3$
0,01	25,4
0,05	26,3
0,07	24,2
0,1	24,2
0,5	26,1
nasycony	31,1

Tablica 6.

$25 \text{ cm}^3 Fe(OH)_3 + 5 \text{ cm}^3$
[w norm. KCl + 0,74 n $\frac{1}{2}$ $Hg(CN)_2$]

W	$k \times 10^3$ przeciętne
0,0	0
0,3	1,52
0,5	8,35
0,7	30,4
0,9	103,4
1,0	134,0

zmienia szybkości koagulacji (p. tabl. 5), liczby w tabl. 6 możemy uważać za miarę zdolności koagulacyjnej czystego chlorku potasu.

Warszawa.

Uniwersytet J. P.
Zakład Chemii Nieorganicznej.

Zusammenfassung.

Die Verfasser haben die Geschwindigkeit der Koagulation des $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Kolloids durch Quecksilber-chlorid und -cyanid allein, sowie in Mischung mit Kaliumchlorid spektrophotometrisch untersucht. Es zeigte sich, dass weder HgCl_2 , noch $\text{Hg}(\text{CN})_2$, auch nicht in gesättigter Lösung, eine koagulierende Wirkung auf das positiv geladene $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ausüben. Der Zusatz von KCl verursacht dagegen die Koagulation des Kolloids. Nimmt man die KCl-Konzentration konstant und ändert dann nur die Konzentration von HgCl_2 (Tab. 3), sowie von $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (Tab. 5), so steigt im ersteren Falle die Koagulationsgeschwindigkeit $k \times 10^3$ mit der Konzentration von HgCl_2 infolge der Bildung von Doppelsalzen $\text{K}[\text{HgCl}_3(\text{H}_2\text{O})]$ und $\text{K}_2[\text{HgCl}_4]$; im letzteren Falle, nämlich eines Zusatzes von $\text{Hg}(\text{CN})_2$, wird dagegen keine Erhöhung des Koeffizienten k verursacht. Da es jedoch sehr wahrscheinlich ist, dass die $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Molekeln in das Innere der $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Teilchen eindringen, so schliessen die Verfasser daraus, dass die Theorie der Sorption der neutralen Molekeln durch das Kolloid nicht im Stande wäre, eine befriedigende Erklärung der durch Elektrolyte verursachten Koagulationserscheinungen zu geben.

PRZYPISY.

- 1) K. Jabłczyński, Roczniki Chem. 6, 864 (1926); 2) K. Jabłczyński, Roczniki Chem. 4, 185 i 251 (1924); 3) Morse, Z. physik. Chem. 41, 709 (1902); 4) Luther, Z. physik. Chem. 47, 111 (1904); 5) Pascal, Traité de Ch. inorg. VIII, str. 966; 6) Pascal, Traité de Ch. inorg. VIII, str. 1060.
-

Badania nad wpływem rozprężania par na wydajność destylacji *).

Contribution à l'étude de l'influence de l'expansion des vapeurs sur l'efficacité de la distillation.

Otrzymano 20. IV. 1937 r.

W dotychczasowych teoriach, wyjaśniających zjawiska, zachodzące w kolumnie destylacyjnej, zwracano uwagę na bezpośredni kontakt pomiędzy fazą ciekłą i gazową, jako niezbędny i główny warunek dobrej rektyfikacji. Tak więc zakładano, że w kolumnach rektyfikacyjnych podczas bardzo krótkiego czasu zetknięcia pary z cieczą, pozostającą na półce danej kolumny, ustala się równowaga pomiędzy obu fazami, lub stan, zbliżony do tej równowagi. Znacznie mniej interesowano się tym, co zachodzi w przestrzeni nad cieczą, a więc w fazie gazowej. Wszak jasne jest, że temperatura pary, przechodzącej z jednej półki na drugą, podlega obniżeniu. To samo dzieje się z ciśnieniem, które stopniowo spada w miarę przechodzenia pary z dołu ku górze kolumny.

Rzecz prosta, oba czynniki wpływać muszą na częściowe wykraplanie składników mniej lotnych, szczególnie jeżeli para dzięki porywaniu ze sobą kropelek cieczy zawiera już utworzoną z nich zawiesinę.

Obniżenie temperatury zachodzić powinno częściowo dzięki adiabatycznemu rozprężaniu się pary, częściowo zaś dzięki zetknięciu się pary z cieczą i ze ściankami danej części kolumny, ogrzanej do temperatury niższej od tej, którą posiada część bezpośrednio niżej położona (sąsiednia dolna półka).

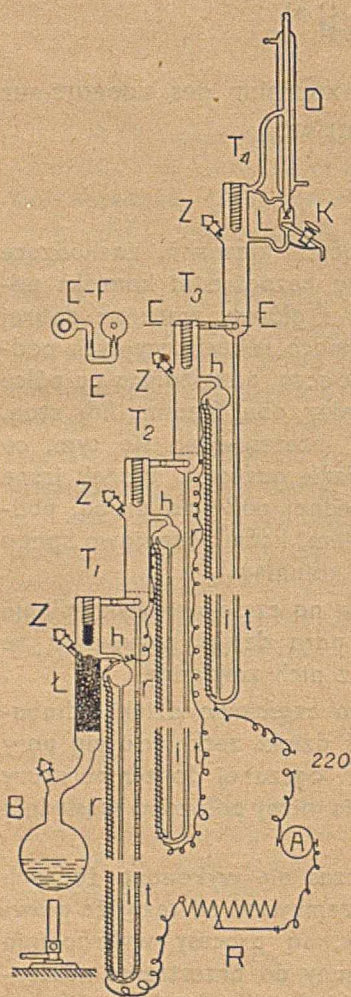
O ile sądzić można z literatury, dotychczas nie wykonano żadnych bezpośrednich doświadczeń, które by mogły przemawiać za tezą, że głównym czynnikiem, regulującym pracę kolumny, są procesy wykraplania pary, przechodzącej z jednej przestrzeni kolumny do przestrzeni następnej, lecz nie bezpośrednia reakcja wymienna składników dzięki zetknięciu się z sobą faz.

Rozwój techniki pomiarów ebulliometrycznych umożliwił wykonanie wyżej wskazanych doświadczeń, i to w warunkach, pozwalających na bezpośrednie porównanie destylacji, wykonanej kolejno w dwóch różnych warunkach: 1) z zastosowaniem dość znacznego *adiabatycznego rozprę-*

*) Praca przedstawiona na posiedzeniu Wydziału III Polskiej Akademii Umiejętności w dniu 8. II. 1937 r.

żania pary podczas przechodzenia z dolnej przestrzeni kolumny do górnej, oraz 2) z niemal całkowitym usuwaniem takiego rozprężania.

W tym celu został skonstruowany specjalny przyrząd szklany (rys. 1), utworzony z kolby destylacyjnej i czterech deflegmatorów, ustawionych schodkowo względem siebie. Chcąc wykonać destylację według pierwszego sposobu, można umieszczać w miejscach połączenia jednego deflegmatora z drugim dysze z wąskimi otworami. Dzięki temu wytwarza się różnica ciśnień w dwóch sąsiadujących ze sobą częściach przyrządu destylacyjnego. W tych warunkach przyrząd pracuje w sposób następujący. Opary wrzącej w kolbie B cieczy (rys. 1) przedostają się do pierwszego deflegmatora, zaopatrzonego w probówkę z rtęcią T_1 , służącą do wstawienia termometru i mierzenia temperatury kondensacji par, opuszczających dany deflegmator¹⁾. Wypełnienie deflegmatora stanowi łańcuch szklany, przymocowany do korka Z, który razem z nim może być wyciągnięty i łatwo przemyty. Jest to system wypełnienia, stosowany obecnie często w Ameryce.



Rys. 1.

Opary, po ogrzaniu probówki T_1 , przedostają się przez wąski otwór dyszy do następnego deflegmatora. W tych warunkach w deflegmatorze T_1 powstać musi nadciśnienie. Dzięki niemu para nasycona, przechodząc przez dyszę, przedostaje się do przestrzeni o ciśnieniu niższym i niższej temperaturze. Skutkiem adiabatycznego oziębnienia się część jej ulegnie skropleniu. Niezależnie od tego para ulega również oziębnieniu dzięki zetknięciu ze ściankami, wypełnieniem deflegmatora i przylegającą doń cieczą, ściekającą z górnych części deflegmatora.

Flegma, otrzymana w deflegmatorze drugim (T_2), przy pomocy rurek t i r , oraz zbiorniczka h przedostaje się z powrotem do deflegmatora pierwszego (T_1) i to ponownie w stanie pary. Istotnie, ponieważ ciśnienie w deflegmatorze pierwszym jest większe, niż w drugim, więc żeby móc wprowadzić flegmę z deflegmatora drugiego do pierwszego, rurka r jest ogrzewana prądem elektrycznym, zamieniającą flegmę w mieszaninę cieczy i pary. Mieszanina ta, wyrzucona rurką r do zbiorniczka h , dzieli się w nim na

parę, wracającą do przestrzeni T_1 i ciecz, spływającą rurką i z powrotem do ogrzewanej rurki r . O wielkości nadciśnienia między sąsiednimi deflegmatorami możemy się dowiedzieć z różnicy poziomów cieczy w rurkach t i i . Te same zjawiska zachodzą oczywiście w innych deflegmatorach T_2, T_3, T_4 .

Z ostatniego, w naszym przypadku czwartego, deflegmatora opary kierują się do chłodnicy D , ulegają skropleniu, przechodzą przez kropłomierz L i, zależnie od nastawienia kranu K^2), mogą być bądź to cofane z powrotem przez przelew do deflegmatora, bądź częściowo lub w całości zbierane w odbieralniku.

Z chwilą, gdy dysze są wstawione i przyrząd doprowadzony został do prawidłowego funkcjonowania, w przyrządzie wytwarzają się pewne nadciśnienia, przy czym ciśnienie największe ustala się w kolbie B ; nadciśnienia maleją, rzecz prosta, w miarę posuwania się od kolby ku ostatniemu deflegmatorowi. Przekroje otworów dysz oraz intensywność wrzenia w kolbie, wreszcie natężenie podgrzewania cieczy w rurkach przelewowych, łączących dolne części deflegmatorów poprzednich, są tak dobrane, aby różnica ciśnień w sąsiadujących ze sobą częściach wyrażała się różnicą poziomów w przelewie ($t-i$). W naszych warunkach różnica ta wynosiła około 80 do 130 cm słupa destylowanej cieczy. Dzięki tej różnicy ciśnień, w dwóch sąsiednich deflegmatorach ustalała się różnica temperatur kondensacji par, wahająca się około $3,5^{\circ}$ do 5° .

W przypadku pracy z czterochlorkiem węgla osiągnęliśmy różnicę temperatur kondensacji par u dołu i góry, wynoszącą około 14° .

Aby móc bezpośrednio porównać wyniki destylacji, prowadzonej w sposób tylko co opisany, z destylacją zwykłą, a więc bez rozprężania adiabatycznego par po przejściu przez poszczególne dysze, usuwaliśmy dysze, pozostawiając normalny dość szeroki przekrój przewodów, łączących ze sobą poszczególne części aparatury.

Z prac poprzednich wiedzieliśmy, że destylacja czterochlorku węgla, najczystsze, jaki dostać można w handlu (preparaty I. G. Farbenindustrie, Schering-Kahlbaum) nie da nam pozytywnych wyników, gdyż frakcje, którebyśmy otrzymywali, prowadząc destylację z zastosowaniem rozprężania oraz bez niego, musiałyby się różnić zbyt mało pomiędzy sobą. Dlatego w pracy niniejszej obok rektyfikacji czterochlorku węgla, użyliśmy preparatu tejże cieczy, zanieczyszczonego chloroformem raz w ilości $0,538\%$, innym razem $1,922\%$.

Chcąc rozporządzać odpowiednimi danymi, niezbędnymi do wykonywania analizy poszczególnych frakcyj, przeprowadzono ebuliometryczne³⁾ badanie czterochlorku węgla, czystego i zanieczyszczonego różnymi, wciąż wzrastającymi, ilościami chloroformu.

W tym celu posługiwano się ebuliometrem różnicowym⁴⁾ i mierzono za każdym razem różnicę temperatur wrzenia czterochlorku wyjścio-

wego i zawierającego określoną ilość chloroformu, oraz różnicę temperatury wrzenia i skroplenia czterochlorku zanieczyszczonego. Mając dwie krzywe zależności wspomnianych różnic od procentowej zawartości chloroformu, można było z łatwością oznaczać zawartość chloroformu w poszczególnych frakcjach, zbieranych podczas destylacji, przeprowadzanych kolejno z zastosowaniem i bez zastosowania rozprężania.

Poniżej podajemy wyniki dawkowania czterochlorku węgla, o rozejściu temperatur wrzenia i kondensacji ($\Delta t_1 = 0,009^{05}$), chloroformem o wysokim stopniu czystości ($\Delta t_1 = 0,007^0$).

T a b l i c a 1.

Dawkow. nr	Temp. wrz. T_1	Temp. kond. T_2	$T_1 - T_2$ Δt	Dodano CHCl_3	
				$\alpha \%$	$\Delta t - 0,009$
0	76,682	76,673	0,009	0	—
1	76,674	76,648	0,026	0,049	2,88
2	76,655	76,602	0,053	0,131	2,97
3	76,641	76,552	0,089	0,224	2,80
4	76,534	76,282	0,252	0,737	3,03
5	76,374	75,922	0,452	1,423	3,02

Liczby ostatniej kolumny wskazują, że w granicach zbadanych stężeń różnicę Δt można uważać za wprost proporcjonalną do zawartości chloroformu. Z danych tablicy wynika, że dodanie 0,003% chloroformu przeciętnie zwiększa rozejście się temperatury wrzenia i kondensacji (Δt) o 0,001⁰.

W celu stwierdzenia wpływu adiabatycznego rozprężania na zwiększenie, lub ewentualne zmniejszenie skutku rektyfikacyjnego wyżej opisanego aparatu, wychodzono zawsze z jednakowej ilości surowca i *destylowano kolejno w tych samych warunkach* (ogrzewania, szybkości odbioru), *przy założonych dyszach i bez dysz*. W tym ostatnim przypadku zamiast dysz wstawiano szerokie rurki, łączące sąsiednie deflegmatory.

Poniżej podajemy wyniki rektyfikacji czterochlorku węgla, przytaczając dane, dotyczące rozkładu temperatur i ciśnień w zastosowanym aparacie.

A. *Rektyfikacja czterochlorku węgla*. Czterochlorek węgla z f-my Schering-Kahlbaum, użyty jako surowiec wyjściowy, zbadany został na czystość w ebulliometrze różnicowym, wykazując różnicę pomiędzy temperaturą wrzenia i kondensacji $\Delta t_1 = 0,037^0$.

Rozkład temperatur i ciśnień w poszczególnych deflegmatorach przy biegu otwartym (odbieranie rektyfikatu) był następujący:

Destylacja z zastosowaniem dysz

Temperatury poszczególnych deflegmatorów	}	$T_1 = 89,86^0$	} nadciśnienie (t-i) w cm CCl_4	82
		$T_2 = 86,31^0$		110
		$T_3 = 81,56^0$		130
		$T_3 = 75,94^0$		

Nadciśnienie sumaryczne w kolbie B wynosiło 322 cm słupa CCl_4 lub 510,3 cm słupa wody, czyli około 0,5 atm.

Destylacja zwykła, po usunięciu dysz.

}	$T_1 = 76,05^0$	} (t-i) cm CCl_4	0
	$T_2 = 75,93$		0
	$T_3 = 75,79$		0
	$T_3 = 75,67$		0

Do destylacji brano po 600 cm³ CCl_4 , który rozdestylowywano na 6 frakcji po 100 cm³. Frakcje odbierano zawsze z jednakową szybkością 50 g/godz.

W tabelicy 2 podane są wyniki badań poszczególnych frakcji na czystość wykonanych przy pomocy ebuliometru różnicowego i barometrycznego (z uwzględnieniem poprawki na słup pary CCl_4 w ebul. różnicowym).

Tablica 2.

Frakcja Nr	1	2	3	4	5	6
Destyl. z zastosow. dysz; $\Delta t =$	0,133	0,037	0,007	0,002	0,003	0,003
Destyl. bez dysz; $\Delta t =$. . .	0,102	0,041	0,013	0,006	0,005	0,007

Widzimy więc, że destylacja z zastosowaniem dysz wpłynęła korzystnie na jakość otrzymanych frakcji CCl_4 . Istotnie, frakcje 2 i 3 są czystsze w przypadku destylacji z zastosowaniem dysz. Frakcje 4, 5 i 6 są V stopnia czystości. Nieco gorsze wyniki dla tych frakcji otrzymano w przypadku destylacji zwykłej, bez użycia dysz.

B. Destylacja CCl_4 z dodatkiem 0,538% $CHCl_3$. Do destylacji użyto czterochloru węgla, dostarczonego przez firmę Mikrochemia, o różnicy pomiędzy temperaturą wrzenia i kondensacji $\Delta t_1 = 0,010^\circ$, do którego dodano 0,538% wag. chloroformu IV stopnia czystości o różnicy pomiędzy temperaturą wrzenia i skroplenia $\Delta t_1 = 0,007^\circ$. Do destylacji brano po 1000 cm^3 cieczy wyjściowej, którą rozdestylowywano w ten sposób, że objętości pierwszych 8 frakcji wynosiły po 100 cm^3 , ostatniej zaś 200 cm^3 .

Wyniki badań czystości podane są w tabelicy 3.

Tabela 3.

Frakcja nr	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Dest. z zastosow. dysz; $\Delta t =$	0,795	0,590	0,368	0,091	0,022	0,010	0,001	0,001	0,000
Dest. bez dysz; $\Delta t =$	0,800	0,409	0,307	0,186	0,057	0,016	0,011	0,004	0,004

Z powyższej tabelicy widzimy, że destylacja z zastosowaniem dysz przebiega korzystniej. Tak więc, począwszy od frakcji 7 otrzymano produkt bardzo czysty, przy tym podczas destylacji zanieczyszczenia skupiają się głównie w pierwszych frakcjach. Jedyne frakcje pierwsze różnią się mało pomiędzy sobą i raczej frakcja pierwsza, otrzymana podczas destylacji bez użycia dysz, zawiera o 0,015% chloroformu więcej, aniżeli frakcja pierwsza, otrzymana z destylacji przy użyciu dysz.

C. Destylacja CCl_4 , zanieczyszczonego 1,922% $CHCl_3$. Do destylacji użyto czterochloru węgla, charakteryzującego się różnicą $\Delta t_1 = 0,012^\circ$, i chloroformu o $\Delta t_1 = 0,007^\circ$. Brano po 1000 cm^3 cieczy, które zostały rozdestylowane na 8 frakcji po 100 cm^3 i 9-tą — 200 cm^3 .

Tabela 4 podaje zestawienie wyników badań czystości poszczególnych frakcji, otrzymanych w dwóch kolejnych destylacjach z użyciem dysz i po ich usunięciu.

Tabela 4.

Frakcja nr	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Dest. z zastos. dysz; $\Delta t =$	2,89	1,83	1,328	0,266	0,144	0,030	0,009	0,000	0,000
Dest. bez zast. dysz; $\Delta t =$	2,50	1,73	0,975	0,546	0,214	0,094	0,029	0,011	0,011

Z destylacji, wykonanej z zastosowaniem rozprężania, a więc z zastosowaniem dysz, frakcje końcowe są czystsze. Przeciwnie, pierwsze frakcje zawierają w tym przypadku wyraźnie większe ilości chloroformu. Świadczy to znów o korzystniejszym przebiegu destylacji z użyciem dysz.

Poniżej podajemy względne temperatury wrzenia poszczególnych frakcji, otrzymanych podczas destylacji czterochlorku, zawierającego około 2% chloroformu. Temperatury te przeliczono na jednakowe stałe ciśnienie. Na podstawie tych danych obliczono również zawartość chloroformu w poszczególnych frakcjach.

Tablica 5.

Frakcja nr	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Względne temp. wrzenia destyl. z zastosow. dysz . .	1,19	2,23	2,931	3,418	3,568	3,643	3,667	3,667	3,683
Względne temp. wrzenia destyl. bez dysz	1,34	2,36	3,247	3,367	3,547	3,631	3,665	3,673	3,679

Z tablicy 5 widzimy, iż temperatury wrzenia końcowych frakcji z destylacji z zastosowaniem dysz są wyższe od równorzędnych im temperatur z destylacji, przeprowadzonej po usunięciu z przyrządu dysz. Tablica wskazuje również, że początkowe frakcje są bardziej zanieczyszczone lotnym chloroformem, końcowe zaś są czystsze od frakcji, otrzymanych wówczas, gdy przyrząd działał w sposób normalny bez dysz.

Powyżej przytoczone dane liczbowe wskazują, że adiabatyczne rozprężanie wpływa korzystnie na rozdzielenie składników destylowanej cieczy. Doświadczenia przeprowadzono stosując niewielkie nadciśnienie (około 0,5 atm.). W kolumnach destylacyjnych spotykamy się czasem z większymi ciśnieniami, więc i wpływ rozprężania powinien być odpowiednio większy.

Należy zaznaczyć, że rozprężanie par może znaleźć zastosowanie techniczne np. do otrzymania erytrenu z mieszaniny niżej wrzących nienasyconych węglowodorów⁶).

Zakład Chemii Fizycznej
Politechniki Warszawskiej.

Résumé.

On a construit un appareil spécial permettant d'étudier l'influence de la dilatation des vapeurs sur l'efficacité de la distillation. Cet appareil se compose de quatre déphlegmateurs réunis entre eux par des buses étroites.

En passant d'un déphlegmateur dans l'autre, les vapeurs traversent ces buses, en éprouvant en même temps une dilatation adiabatique, grâce à quoi il s'établit entre les déphlegmateurs voisins une différence de pressions et de températures (p. ex. 3,5⁰—5⁰ dans le cas du tétrachlorure de carbone).

En se servant de cet appareil, on a rectifié le tétrachlorure de carbone pur qualité commerciale et deux échantillons auxquels on avait ajouté 0,538 et 1,922% de chloroforme.

On a obtenu chaque fois une préparation du plus haut (V-e) degré de pureté.

Ces expériences prouvent que la dilatation adiabatique des vapeurs augmente considérablement l'efficacité des appareils de distillation.

Laboratoire de Chimie Physique
de L'Ecole Polytechnique à Varsovie.

PRZYPISY.

1) Urządzenia takie stosowane są przez nas we wszystkich przyrządach służących do wykonywania badań ebulliometrycznych i tonometrycznych (W. Świętosłowski, *Ebulliometria*, 1935 r. 2) W. Świętosłowski, *Ebulliometria*, § 11. 3) W. Świętosłowski, *Ebulliometria*, rozdział V i VII. A. Zmaczyński. *Roczniki Chem.* **16,486** (1936). 4) W. Świętosłowski, *Ebulliometria*, § 4. 5) W. Świętosłowski, *Ebulliometria*, § 37. 6) C. 1932 I, 1153; A. P. 1832428 z 20/II. 1931 r. D. Prior. 13/3 1927.

O zastosowaniu metody porównawczej do badania temperatur krytycznych cieczy indywidualnych i ich mieszanin^{*)}.

Sur l'application de la méthode comparative à l'étude des températures critiques des substances individuelles et des mélanges.

(Otrzymano 20. IV. 1937 r.)

Przed dwoma laty została opisana przez J. Haranda¹⁾ metoda badania temperatur krytycznych w krótkich i wąskich kapilarach. W szeregu doświadczeń, wykonanych w naszej pracowni, przekonaliśmy się, że metoda ta jest niezwykle dogodna, bezpieczna i stosunkowo bardzo łatwa do wykonania. To zachęciło nas do posługiwania się nią przy jednoczesnym stosowaniu metody pomiarów porównawczych aplikowanych przez nas stale w badaniach ebulliometrycznych i tonometrycznych²⁾. Mianowicie chodziło nam o to, aby w jednym i tym samym przyrządzie umieszczać obok siebie dwie, a nawet kilka rurek włoskowatych, napełnionych bądź to różnymi cieczami, bądź to ich mieszaninami. W tym przypadku obserwacja kolejno następujących po sobie zjawisk krytycznych w poszczególnych rurkach doprowadziłaby do oznaczania różnic temperatur krytycznych poszczególnych cieczy. Oczywiście, pomiar porównawczy staje się bardziej dokładny, gdyż ustalenie różnicy dwóch bliskich do siebie temperatur jest o wiele łatwiejsze, aniżeli wyznaczenie temperatury krytycznej każdej cieczy z osobna. Stosując metodę pomiaru porównawczego powinniśmy brać za podstawę temperaturę jednej cieczy, obranej za wzorcową. Oczywiście, porównywując inne temperatury krytyczne z temperaturą cieczy-wzorca moglibyśmy popełnić dwa błędy: jeden z nich byłby błędem systematycznym, związanym z oznaczeniem punktu krytycznego wzorca, drugi zaś byłby uzależniony od błędów, popełnionych podczas oznaczania różnicy punktów krytycznych wzorca i cieczy badanej. Łatwo spostrzec, że pierwszy błąd wpływa na automatyczne przesunięcie liczb dla szeregu cieczy o pewną stałą wielkość w tę lub w inną stronę. Drugi błąd dopiero zmieniałby w pewnych granicach wynik, otrzymany dla danej cieczy. Otóż jest rzeczą pewną, że temperaturę krytyczną cieczy-wzorca należy oznaczyć z wielką dokładnością, wielokrotnie, stosując przy tym różne metody badania. Pomiaru powinny być wykonane w szeregu pracowni z Biurami

^{*)} Praca przedstawiona na posiedzeniu Wydz. III Polskiej Akademii Umiejętności w dniu 8. II. 1937 r.

Miar na czele, przy tym jest rzeczą pewną, że do badań nie wystarczyłaby jedna ciecz wzorcowa. Należałoby wybrać kilka wzorców, aby pokryć całą skalę temperatur tak, iżby pomiary względne, porównawcze mogły być wykonywane w warunkach wyznaczania stosunkowo niewielkich różnic temperatur pomiędzy punktami krytycznymi danej cieczy i cieczy-wzorca o punkcie krytycznym najbliższym. W szeregu przypadków jest możliwe posługiwanie się dwoma wzorcami w ten sposób, aby temperatura krytyczna cieczy badanej była niższa od temperatury krytycznej jednego wzorca i wyższa od punktu krytycznego drugiego wzorca. Sprawa ta wymaga jeszcze szeregu studiów i nie może być uważana za rozwiązaną w znaczeniu praktycznym.

W naszym przypadku chcieliśmy zastosować metodę porównawczą pomiarów do zbadania dwusiarczku węgla i acetonu, a więc cieczy szczególnie ciekawych, jeżeli chodzi o przesunięcie się punktu, odpowiadającego stężeniu azeotropowemu w miarę wzrostu ciśnienia. Istotnie, azeotrop dwuskładnikowy ($\text{CS}_2\text{—CH}_3\text{COCH}_3$), otrzymany za pomocą starannej rektyfikacji pod ciśnieniem jednej atmosfery, posiada skład następujący: CS_2 — 66% i CH_3COCH_3 — 34%. W myśl zasady *W r e w s k i e g o*³⁾, w miarę wzrostu ciśnienia punkt azeotropowy powinien się przesuwać w kierunku większych stężeń tej substancji, która posiada większe ciepło parowania. Stąd wynika, że zawartość acetonu powiększać się będzie w tych mieszkankach azeotropowych, które są otrzymywane za pomocą rektyfikacji pod zwiększonym ciśnieniem, a więc w wyższych temperaturach. Doświadczenie niewątpliwie potwierdza słuszność zasady *W r e w s k i e g o*. Jednakże wspomniane ciecze odznaczają się właściwością, że temperatura krytyczna acetonu jest niższa od temperatury krytycznej dwusiarczku węgla, a stąd wynika, że krzywe:

$$L = f(T),$$

gdzie L jest cząsteczkowym ciepłem parowania, muszą się ze sobą przecinać. Istnieje zatem temperatura T_1 , w której ciepło parowania acetonu L_1 staje się równe ciepłu parowania L_2 dwusiarczku węgla. Powyżej tej temperatury ciepło parowania acetonu L_1 staje się mniejsze od ciepła parowania dwusiarczku węgla L_2 :

$$L_1 < L_2,$$

a więc krzywa, odpowiadająca zmianie stężenia azeotropowego acetonu w miarę wzrostu temperatury, przechodzi przez największość, i w miarę zbliżania się do punktu krytycznego stężenie acetonu w azeotropie maleje.

Na razie chcieliśmy się ograniczyć do zbadania zjawiska krytycznego mieszanin acetonu i dwusiarczku węgla, nie mierząc ciśnienia poszczególnych mieszanin, a określając jedynie ich temperatury krytyczne. Za ciecze wzorcowe służyły nam, oczywiście, możliwie dobrze oczyszczone składniki, a więc aceton i dwusiarek węgla. Ponieważ temperatury krytyczne azeotropu i mieszanin, zbliżonych pod względem swego składu do azeo-

tropu, w temperaturze krytycznej różniły się o 3° z ułamkiem od temperatury czystego acetonu — pomiar właściwy polegał na mierzeniu różnicy temperatur, w których obserwowano zjawiska krytyczne danej mieszaniny i acetonu, a więc w granicach od 3° do 4° . W toku pracy okazało się dogodniej porównywać ze sobą temperatury krytyczne mieszanin, zbliżonych do siebie pod względem swego składu, dlatego też z reguły używano do badań trzech, a nawet czterech kapilar, z których jedna zawierała aceton, a pozostałe — mieszaniny acetonu i dwusiarczku węgla o wzrastającej zawartości jednego ze składników. Tą drogą porównywano ze sobą temperatury krytyczne mieszanin, różniących się między sobą pod względem temperatur krytycznych w granicach $0,1^{\circ}$ do $0,4^{\circ}$. Oczywiście, w ten sposób można było wyznaczyć stężenie mieszaniny o temperaturze krytycznej najniższej z dokładnością, na jaką pozwala użyta metoda w ustalaniu temperatury, w której obserwowano zjawisko krytyczne. W dotychczasowej instalacji można przyjąć, że granica błędu pomiaru nie przekracza $0,1^{\circ}$ do $0,3^{\circ}$. Rzecz przyszłości będzie, czy błąd oznaczenia można będzie jeszcze zmniejszyć.

Przyrząd do mierzenia temperatur krytycznych. Projektując urządzenie do naszych badań, położyliśmy główny nacisk na umożliwienie obserwacji kilku kapilar jednocześnie, co też stanowi cechę oryginalną w porównaniu z dotychczas stosowanymi aparatami. Rys. 1 przedstawia schematycznie ostateczną formę przyrządu, jaka po szeregu prób okazała się najdogodniejszą dla powyższych warunków. W zasadzie jest to mosiężna kula o średnicy 11 cm, posiadająca wewnątrz wydrążony otwór w kształcie walca A. W otwór ten wprowadzamy metalową ramkę R, rys. 2, służącą do umieszczenia badanych kapilar. Ramka zaopatrzona jest w oś, której jeden koniec osadzony jest na łożysku w masywie kuli, drugi przechodzi przez wkładkę W, zamykającą otwór. Oś kończy się umieszczonym na zewnątrz kołem napędowym, pozwalającym w razie potrzeby nadać ramce ruch obrotowy.

Obracanie ramki miało podwójny cel: przede wszystkim skłócenie zawartości kapilar w momencie, gdy to umożliwiało zanikające napięcie powierzchniowe cieczy, a po wtóre wymieszanie powietrza, wypełniającego wnętrze aparatu, celem osiągnięcia jednostajnej temperatury w całej przestrzeni A. Oczywiście, staraliśmy się wymiary ramki jak najbardziej zmniejszyć, aby tym samym zmniejszyć wielkość szkodliwej przestrzeni powietrznej A. Jednocześnie, dając dużą masę mosiądzu, jako dobrego przewodnika, umożliwiliśmy lepsze i szybsze ustalanie się temperatury w całym układzie. Przy wymiarach ramki 28×30 mm, wielkość przestrzeni powietrznej jest tak niewielka, że temperatura powietrza ustalała się samorzutnie nawet bez mieszania. (Jasne jest, że trwa to z reguły nieco dłużej, niż przy stosowaniu mieszania).

Dla umożliwienia obserwacji kapilar wyborowano w kuli na wprost ramki dwa przeciwległe położone kanały K, w które wkręcono tulejki, zaopatrzone w okienka z miki, celem uniknięcia szkodliwej cyrkulacji powietrza. Z jednej strony tego kanału obserwacyjnego ulokowana była

luneta-mikroskop *M*, dająca 24-krotne powiększenie, z drugiej zaś lampa elektryczna *S*, oświetlająca obraz.

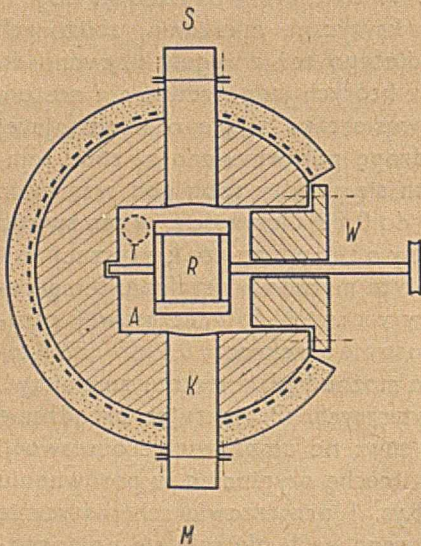
W górnej części kuli wywiercony jest otwór *T*, w który wkręcamy kołek z termometrem, służącym do mierzenia temperatury. Pomiaru temperatury uskutecznialiśmy przy pomocy termometru rtęciowego (200° - 250°) ze skalą do $0,1^{\circ}$. Termometr był ulokowany tak, że kulka z rtęcią znajdowała się zawsze w połowie wysokości kapilar. Oczywiście, wskazania termometru nie odpowiadały ściśle temperaturze, panującej wewnątrz kapilar, nie chodziło tu jednak o pomiar bezwzględny, natomiast staraliśmy się o zachowanie identycznych warunków doświadczenia.

Ponieważ w badaniach tego rodzaju wymagana jest łatwość regulacji temperatury oraz utrzymania przez jakiś czas temperatury stałej, zastosowano ogrzewanie elektryczne oporowe. W tym celu owinięto kulę taśmą chromonikielinową po uprzednim oklejeniu jej cienką warstwą azbestu; — zewnętrzną warstwą izolacyjną azbestu posiadała grubość 1 cm. Całość umieszczono w pudełku o drewnianych ściankach, wypełnionym watą azbestową.

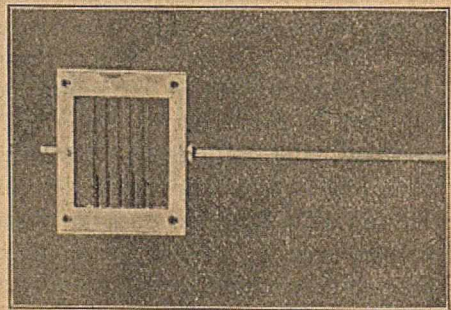
Do regulacji służyła opornica suwakowa. Przy prądzie o napięciu 220 V wystarczało natężenie 1,5 A.

Przebieg pomiaru i osiągnięte wyniki doświadczeń. Oznaczając temperatury krytyczne poszczególnych cieczy i ich mieszanin, stosowaliśmy najprostszą i najlepiej opracowaną metodę meniskową, polegającą na zaobserwowaniu temperatury zanikania i powtórnego ukazywania się menisku. Metodyka przyrządzania i napełniania kapilar

oparta była zasadniczo na badaniach Haranda z pewnymi jedynie modyfikacjami, związanymi z małą zmianą wymiarów używanych rurek włoskowatych. Najdogodniejsze do naszych celów okazały się rurki o przekroju wewnętrznym 0,1 mm do 0,08 mm, a długości 3,1 cm do 3,4 cm. Oczywiście, ponieważ posługiwaliśmy się metodą porównawczą, głównie



Rys. 1.



Rys. 2.

chodziło nam o zachowanie identycznych warunków pomiarów. A więc ściśle przestrzegana była prędkość ogrzewania oraz możliwie jednakowe warunki mieszania zawartości kapilar. Zresztą mieszanie, jak stwierdziliśmy, nie wpływa na wyniki w przypadku cieczy jednoskładnikowych, natomiast ważniejszy jest jego wpływ, gdy są badane mieszaniny.

W tabelce 1 podajemy szereg wartości, otrzymanych dla mieszanek acetonu i dwusiarczku węgla. T_z — oznacza temperaturę znikania menisku, T_u — powtórnego pojawiania się, wreszcie T_k — wypośredkowaną wartość temperatury krytycznej. Pierwsze cztery kolumny tablicy zawierają dane dla acetonu, jako cieczy wzorcowej. W pierwszych seriach pomiarów używano jeszcze wzorca pomocniczego, a mianowicie mieszaniny, odpowiadającej składowi azeotropu pod ciśnieniem 1 atm. (CS_2 — CH_3COCH_3). Czysty dwusiarczek węgla nie nadawał się do użycia, jako wzorzec, ze względu na dużą różnicę temperatury w stosunku do badanych mieszanin. Trzeba również zaznaczyć, że wielokrotne ogrzewanie tej samej kapilary powodowało stopniowe występowanie żółtawego zabarwienia, np. w mieszaneczce, zawierającej 66% dwusiarczku węgla po ośmiokrotnym ogrzaniu zjawiało się ciemne zabarwienie, a temperatura krytyczna wzrosła o 1,4°. Ponieważ jednak badane mieszanki nie były ogrzewane więcej niż cztery razy, przeto powyższe zjawisko nie miało wpływu na otrzymane wyniki.

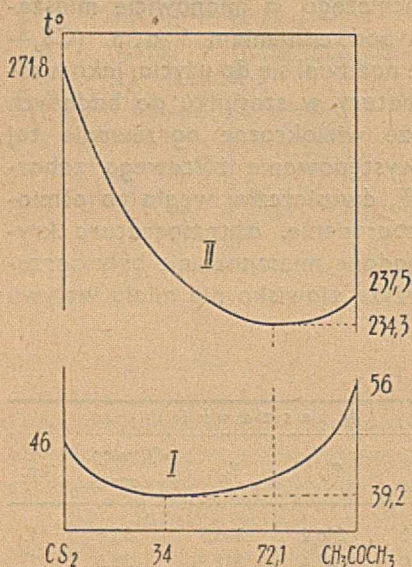
Tabela 1.

Aceton				Mieszanki					
Nr ka p.	T_z	T_u	T_k	Nr kap.	T_z	T_u	T_k	% wag. acet.	Lp.
12 a	237,6	237,0	237,3	8	247,2	246,2	246,7	35,8	1.
12 a	237,7	237,2	237,4	12	243,4	242,4	242,9	38,8	2.
12 a	237,6	237,2	237,4	14	242,1	241,8	241,9	42,4	3.
12 a	237,8	237,3	237,5	24	240,2	239,8	240,0	46,1	4.
12 a	237,8	237,4	237,6	27	238,4	237,6	237,9	52,0	5.
12 a	237,8	237,3	237,5	42	237,8	237,4	237,6	53,4	6.
34 a	238,2	237,6	237,9	148	234,9	234,2	234,5	66,8	7.
34 a	238,0	237,4	237,7	153	234,8	234,0	234,4	69,7	8.
34 a	238,2	237,6	237,9	141	235,0	234,4	234,7	70,4	9.
34 a	238,3	237,7	238,0	128	235,2	234,4	234,8	71,6	10.
34 a	237,8	237,4	237,6	119	234,6	233,8	234,3	72,1	11.
34 a	237,8	237,4	237,6	137	235,0	234,2	234,6	73,5	12.
34 a	237,7	237,3	237,5	134	235,0	234,0	234,5	74,6	13.
34 a	237,9	237,5	237,7	51	235,2	234,4	234,8	76,2	14.
22 a	237,9	237,7	237,8	74	235,3	234,4	234,7	79,5	15.
22 a	238,0	237,7	237,8	87	235,5	234,6	234,9	81,6	16.
22 a	238,0	237,6	237,8	94	235,5	234,5	235,0	83,2	17.
22 a	237,8	237,4	237,6	83	235,6	234,8	235,2	83,7	18.
22 a	237,9	237,6	237,7	90	235,8	235,0	235,4	84,0	19.
22 a	237,7	237,1	237,4	55	236,4	235,4	235,9	92,7	20.
22 a	237,8	237,2	237,5	62	237,4	236,5	236,9	95,2	21.

Oznaczaliśmy temperatury krytyczne tylko takich mieszanek, które zawierały więcej niż 34% acetonu (skład azeotropu pod ciśnieniem 1 atm.), spodziewając się zgodnie z regułą *Merrimana*⁴⁾ przesunięcia składu azeotropowego w warunkach krytycznych na korzyść acetonu. Przypuszczenie to okazało się słuszne, gdyż obszar najniższych temperatur krytycznych obejmuje mieszanki, zawierające 66,8% do 79,5% acetonu. Różnice w temperaturach krytycznych tych mieszanek są bardzo nieznaczne i leżą w granicach od 0,3^o do 0,1^o. W tych warunkach dokładne określenie mieszanki o najniższej temperaturze krytycznej staje się zagadnieniem trudnym, zważywszy, że błąd metody względny wahał się właśnie w tych

samych granicach. Opierając się na podanych wyżej liczbach i określając najprawdopodobniejszy skład mieszanki azeotropowej graficznie, dochodzimy do wniosku, że mieszanka ta zawierać powinna 72,1% acetonu, co odpowiada temperaturze 234,3^o, a więc o 3,2^o poniżej temperatury krytycznej acetonu.

Na rys. 3 podane są dwie krzywe: dolna (I) odpowiada izobarze temperatur wrzenia mieszanin dwuskładnikowych: aceton—dwusiarczek węgla; górna (II) zaś przedstawia zależność temperatur krytycznych tych mieszanin od ich składu. Krzywa I zaczerpnięta jest z pracy *J. Zawidzkiego*⁵⁾. Jasne jest, że obu krzywych nie podobna ze sobą porównywać, sam fakt jednak istnienia azeotropu w warunkach krytycznych nie ulega wątpliwości.



Rys. 3.

Całkowite zbadanie charakteru występującego tu zjawiska azeotropii wymaga jeszcze oznaczenia szeregu izobar dla ciśnień pośrednich.

Zakład Chemii Fizycznej
Politechniki Warszawskiej.

Resumé.

En se basant sur les études de *Harand* les auteurs ont élaboré une méthode comparative de mesures des températures critiques. On observe simultanément les tubes capillaires remplis de la substance examinée et de la substance étalon en se servant d'un appareil spécialement construit. Les auteurs ont étudié les mélanges CS₂ — CH₃COCH₃ et ont

trouvé le minimum des températures critiques pour le mélange à 72,1% d'acétone. L'abaissement azéotropique est de 3,2° degrés. La méthode comparative laisse déterminer des températures critiques en comparaison avec la température critique de la substance étalon. On évite ainsi les difficultés des mesures absolues.

Laboratoire de Chimie Physique
de L'Ecole Polytechnique à Varsovie.

P R Z Y P I S Y.

1) J. Harand, *Monatsh.* **65**, 153 (1935); 2) W. Świątosławski, *Ebulliometry*, Kraków 1936, § 29; 3) M. Wreński, *Z. phys. Chem.* **83**, 551 (1913); 4) R. V. Merriman, *Trans. Chem. Soc. Lond.* **103**, I, 1799 (1913); 5) J. Zawadzki, *Z. physik. Chem.* **35**, 129 (1900).

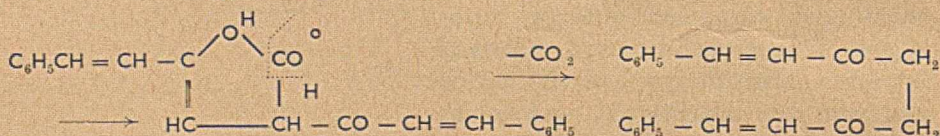
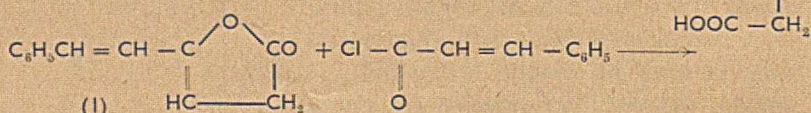
Studia do syntezy dwucynamoilo-(α,β)-etanu.

Etudes sur la synthèse du dicinnamoil- α,β -éthane.

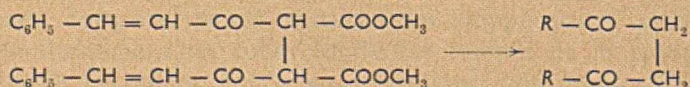
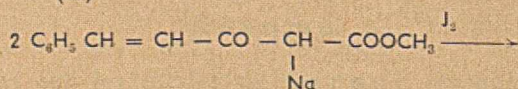
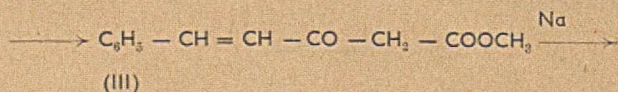
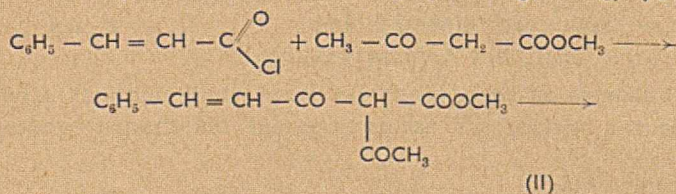
(Otrzymano 30. IV. 1937 r.)

Teoretyczne rozważanie zagadnienia syntezy dwucynamoiloetanu skierowały nasze badania na drogę doświadczalnego sprawdzenia następujących dwóch sposobów, zmierzających do osiągnięcia celu.

1. W planie pierwszym jako materiał pierwotny był użyty kwas lewulinowy, który z biegiem syntezy miał ulec przekształceniom, wyrażonym za pomocą niżej umieszczonych wzorów.

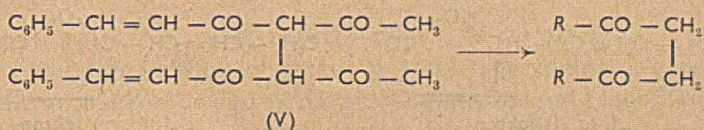


2. Myślą przewodnią drugiego sposobu było zastosowanie metody, która zwykle służy do wytwarzania symetr. dwuacetyloetanu¹⁾). Wobec tego synteza dwucynamoiloetanu miałaby przebieg następujący:



(IV)

Ten sposób pozwalał na wprowadzenie pewnej zmiany, polegającej na zbudowaniu pochodnej dwuacetyloetanu (wzór V) i przeprowadzeniu z tym połączeniem prób, zmierzających do odszczepienia dwóch grup acetylowych.



Studia nad urzeczywistnieniem syntezy sym. dwucynamoiloetanu w myśl założeń, podanych wyżej pod punktami 1 i 2, nie doprowadziły do wyniku pomyślnego. Planu pierwszego nie udało się zrealizować, gdyż reakcja chlorku kw. cynamonowego z podstawionym przez rodnik styrylowy laktonem (wzór I) natrafiła na trudności, nie dające się przezwyciężyć.

Reakcje, wymienione w punkcie 2, doprowadziły wprawdzie do otrzymania podstawionych przez rodniki kw. cynamonowego: dwuustru kw. bursztynowego (wzór IV) oraz pochodnej dwuacetyloetanu (wzór V), jednak użyte podczas badań środki hydrolizujące nie rozszczepiły tych związków w sposób pożądaný dla ostatecznego wyniku syntezy, wytworzyły natomiast wzmiankowane w części doświadczalnej tej pracy produkty o złożonej budowie.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

I. Próby zastosowania kw. lewulinowego do syntezy dwucynamoilo-etanu*).

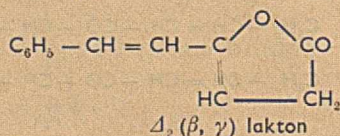
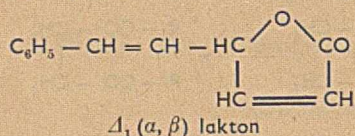
1. Ester etylowy kw. δ -benzalolewulinowego $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOC}_2\text{H}_5$. Związek ten otrzymywaliśmy według sposobu, podanego przez Erlenmeyer²⁾, ale nieco zmienionego. Do alkalicznego roztworu (8 g NaOH i 360 cm³ H₂O) kw. lewulinowego (11,6 g), ogrzewanego na łaźni wodnej, wkrapaliśmy z rozdzielacza roztwór świeżo przedestylowanego aldehydu benzoowego (10,85 g) w etanolu (100 cm³). Po kilkuminutowym ogrzewaniu cieczy, gdy wyjęta próbka roztworu po oziębieniu nie wykazywała zmętnienia, kolbę z zawartością ochładzaliśmy wodą z lodem; z zakwaszonego HCl roztworu wydzielaty się po pewnym czasie białe lśniącoe kryształy kwasu o t. t. 125°. Wydajność produktu reakcji nie przekracza 50% teorii. Ester etylowy kw. δ -benzalolewulinowego powstawał podczas nasycania roztworu kwasu w absolutnym alkoholu suchym chlorowodorem. Produkt krystalizował się z alkoholu etylowego w postaci białych igiełek o t. t. 179–180°.

*) Wyciąg z rozprawy magisterskiej, złożonej przez p. E. Blenderównę w r. 1926. Wydż. Mat.-Przyr. Uniw. Warsz.

0,1559 g subst. : 0,4140 g CO₂ i 0,0966 g H₂O

C₁₁H₁₃O₃ (232). Obl. C 72,41% H 6,89%. Otrz. C 72,42% H 6,81%.

2. Laktony Δ₁ i Δ₂ kw. δ-benzalolewulinowego.

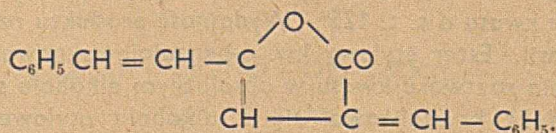


Powolne ogrzewanie zupełnie czystego kw. δ-benzalolewulinowego (5 g) ze świeżo przedestylowanym bezwodnikiem kw. octowego (30 cm³) w ciągu 15—20 min. aż do wrzenia mieszaniny (nie wyżej 140°), następnie zaś wkroplenie gorącej cieczy do litra zimnej wody, znajdującej się w dużej parownicy, wytwarzało żółtawo-czerwonawy osad. Produkt ten, odsączony po kilku godzinach, traktowaliśmy na zimno roztworem sody, wielokrotnie przemywaliśmy wodą, wreszcie po wysuszeniu na talerzu porowatym — poddaliśmy krystalizacji z benzyny o t. w. 70—90°. Zgodnie z wynikami badań Thielego w dziedzinie laktonów, powstają podczas opisywanej reakcji dwie odmiany związku: Δ₁ lakton w postaci większych igiełek, zabarwionych na kolor pomarańczowy o t. t. 98° i Δ₂ lakton, który tworzy małe igiełki lub blaszki słabo-różowo zabarwione o t. t. 100°. Rozdzielenie laktonu, gdy każda z odmian znajduje się w mieszaninie w znacznej ilości, jest rzeczą niezmiernie trudną. Obie odmiany wykazują wspólne cechy charakterystyczne: pod wpływem alkoholowego roztworu ługu rozczyń ich barwi się na kolor intensywnie czerwony, z amoniakalnego roztworu AgNO₃ wydzielają srebro metaliczne. Lakton Δ₁ łatwo przechodzi w odmianę Δ₂ pod wpływem piperydyny lub bezwodnika kw. octowego, — lakton Δ₂ reaguje z aldehydami, a to dzięki obecności grupy metylenowej; drugi izomer grupy tej w cząsteczce swej nie posiada. Analizie poddany został Δ₂ lakton; powstaje on prawie wyłącznie w razie ścisłego stosowania warunków opisywanej wyżej reakcji.

0,1540 g subst.: 0,4372 g CO₂, 0,0756 g H₂O

C₁₂H₁₀O₂ (186). Obl. C 77,42% H 5,38%. Otrz. C 77,43% H 5,45%.

3. Produkt kondensacji Δ₂ laktonu z aldehydem kw. benzoesowego



Półgodzinne ogrzewanie na łaźni wodnej roztworu 1 g Δ₂ laktonu i 0,45 g świeżo przedestylowanego benzaldehydu w 10 cm³ alkoholu absolutnego z 2—3 kroplami aniliny wytwarza produkt kondensacji, osadzający

się podczas 12-godz. stania mieszaniny reagującej w temp. pok. Krystalizacja z etanolu daje żłocisto-żółto zabarwione kryształy o t. t. 164—165°.

0,1622 g subst.: 0,4951 g CO₂, 0,0734 g H₂O.

C₁₉H₁₄O₂ (274). Obl. C 83,21% H 5,11%. Otrzym. C 83,25% H 5,06%.

Identyczny z opisanym wyżej związek można także otrzymać z Δ_1 laktonu W tym celu ogrzewaliśmy w ciągu 1/2 godz. mieszaninę 1 g tej odmiany i 1 g aldehydu benzoesowego wraz z kilkoma kroplami piperydyny w temp. 110°; ten odczynnik spełnia dwójakiego rodzaju funkcje: związku, izomeryzującego Δ_1 lakton w odmianę Δ_2 , oraz środka, ułatwiającego kondensację. Po ukończeniu reakcji rozpuszczaliśmy powstałą smolistą, żółtawo-czerwonawą masę w eterze, po czym po kilkakrotnym przemyciu roztworu za pomocą NaHSO₃ i usunięciu rozpuszczalnika krystalizowaliśmy powstały żółty osad z etanolu.

○ tożsamości produktu świadczył nie tylko wygląd zewnętrzny ale i t. t. 164—165° jak samej substancji, tak i mieszaniny ze związkiem, powstającym z laktonu Δ_2 .

Próby wprowadzenia rodnika kwasu cynamonowego do Δ_2 laktonu za pomocą sodu metalicznego i chlorku cynamoilu nie doprowadziły do pomyślnych wyników.

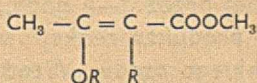
II. Próby otrzymania dwucynamoilo-etanu z jego dwukarboksylowej oraz dwuacetylowej pochodnej*).

1. Ester metylowy kw. α -cynamoilo-acetylooctowego (wzór II). Do zawiesiny soli sodowej, powstałej w eterowym roztworze pod wpływem działania 1,15 g sodu na 5 g estru metylowego kw. acetylo-octowego dodawaliśmy małymi porcjami eterowy roztwór chlorku cynamoilu, użytego w ilości równocząsteczkowej, odpowiadającej wytworzonej soli sodowej. Przebieg kondensacji oraz procesu wyodrębniania produktu reakcji nie różnił się zasadniczo od niejednokrotnie obserwowanych i opisywanych zjawisk w podobnych przypadkach. Otrzymany związek krystalizuje się z etanolu w postaci długich jasnożółtych igiełek o jedwabistym połysku i t. t. 49—50°. Roztwór alkoholowy produktu daje z FeCl₃ ciemnokrwiste zabarwienie.

0,1730 g subst.: 0,4312 g CO₂, 0,0883 g H₂O

C₁₄H₁₄O₄ (246). Obl. C 68,28% H 5,69%. Otrzym. C 67,98% H 5,67%.

2. Ester metylowy kw. α -cynamoilo- β -(O-cynamoilo)-acetylooctowego.



R oznacza C₆H₅ - CH = CH - CO

* Wyciąg z rozprawy doktorskiej p. A. B l u m a n a, złożonej w 1931 r. Wydziałowi Matemat.-Przyrodn. Uniwersytetu Warsz.

Związek ten powstaje jako produkt uboczny podczas prowadzenia opisaną pod I. 1 kondensacji w sposób odmienny, a mianowicie, gdy zawieszinę soli sodowej estru metylowego kw. acetylooctowego wprowadzić do roztworu eterowego chlorku kw. cynamonowego. Wyodrębnienie tej substancji jest łatwe: podczas wyklócania z rozcieńczonym ługiem eterowego roztworu, zawierającego wytwory kondensacji, główny produkt reakcji przechodzi do alkalicznej wodnej warstwy, podczas gdy produkt uboczny, jako związek obojętnie reagujący, pozostaje w eterze.

Związek krystalizuje się z etanolu w postaci bladeżółto zabarwionych igiełek o t. t. 117—119°. Stęż. H_2SO_4 zabarwia kryształki na kolor żółty, wytwarzając roztwór tej samej barwy, odznaczający się żółtozieloną fluorescencją; alkoholowy roztwór produktu nie wykazuje z FeCl_3 charakterystycznej reakcji na obecność grupy enolowej.

0,1764 g subst.: 0,4746 g CO_2 , 0,0834 g H_2O

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_5$ (376). Obl. C 73,40% H 5,32%. Otrzym. C 73,37% H 5,25%.

3. Ester metylowy kw. cynamoilooctowego (wzór III). Związek ten tworzy się z produktu, opisanego pod I. 1, dzięki odszczepieniu w nim rodnika kw. octowego pod wpływem działania NH_4OH . Stwierdziliśmy, że reakcja przebiega z najlepszą wydajnością wtedy, gdy użyć 1 cm^3 10% NH_4OH na 1 g estru metylowego kw. cynamoilooctowego: nie rozpuszcza się on w tej ilości NH_4OH , jednak proces zachodzi w temp. pokojowej. Po 15 min., w ciągu których temperatura utrzymywała się na wysokości około 50°, reakcja dobiega końca; po godzinie osad przesączony, przemyty wodą i wysuszony przekrystalizowaliśmy. Do oczyszczania zastosować można jak alkohole, tak i eter, chloroform lub benzen; związek, otrzymany z wydajnością 80% teorii, tworzy zielonkawo zabarwione igły o t. t. 71—73°. H_2SO_4 stężony barwi kryształy na kolor żółtopomarańczowy, wytwarzając roztwór o tej samej barwie, posiadający słabo zielonkawą fluorescencję. Alkoholowy roztwór produktu barwi się po dodaniu FeCl_3 wiśniowo.

0,1367 g subst.: 0,3534 g CO_2 , 0,0723 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (204). Obl. C 70,59% H 5,88%. Otrzym. C 70,51% H 5,88%.

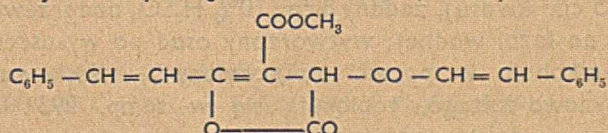
4. Ester dwumetylowy kw. α , β -dwucynamoilobursztynowego (wzór IV). Zawieszinę subtelnie sproszkowanego produktu, opisanego pod I. 3, w eterze absolutnym (na 1 g estru 60 cm^3 eteru) zadawaliśmy starannie rozdrobnionym świeżo przygotowanym sodem metalicznym; działał on bardzo wolno, gdyż dopiero po 2—3 godz. dostrzec można było ślady tworzącej się żółtawej soli. Mieszanina reagując była pozostawiona 3 dni w temp. pokojowej, a potem ogrzana w kolbie na łaźni wodnej przez 3—4 godz., aż do zupełnego zaniku jasnej zawiesziny pierwotnego produktu reakcji; wytworzona sól sodowa posiadała wygląd żółtego lekkiego osadu. Wtedy dolewaliśmy eteru, a po oziębieniu naczynia w mieszaninie chłodzącej wkraplaliśmy wolno (stale mieszając ciecz) eterowy roztwór J_2 , biorąc na 1 g sublimowanego J_2 15 cm^3 eteru absolutnego.

Pod wpływem wkraplanego J_2 powstawała pewna część produktu oleistego, oblepiającego sól sodową; wytworzone wskutek tego grudki nie reagowały już dalej z J_2 . Po chwilowym przerwaniu dopływu J_2 , energicznym wstrząśnieniem naczyniem można było rozbić grudki i znów wywołać wzmożoną reakcję soli z J_2 . W końcu reakcji roztwór eterowy przybierał barwę czerwono-brunatną, — osad na dnie naczynia kolor żółty. Po kilkudniowym pozostawieniu mieszaniny reagującej w temp. pokojowej następowało wyodrębnienie produktu reakcji. — W tym celu po odsączeniu osadu, składającego się przeważnie z soli mineralnych, eter był usuwany przez odparowanie. Pozostały osad, zmieszany z olejem, oczyszczaliśmy: ciepły alkohol rozpuszczał tylko oleiste domieszki; krystalizacja pozostającego związku stałego najpierw z etanolu, później zaś z acetonu, doprowadziła do otrzymania jasnożółto zabarwionych pryzmatów o t. t. 135—137°. Wydajność produktu — około 20% teoretycznej. Czysty stęż. H_2SO_4 barwi kryształki żółto, roztwór produktu posiada to samo zabarwienie, — techniczny zaś H_2SO_4 wytwarza najpierw zabarwienie brązowe, zmieniające się po chwili na niebieskie, a w końcu na zielone. Podobną halochromię wykazuje ester kw. dwubenzoiło-maleinowego⁴⁾). Alkoholowy roztwór produktu, posiadający słabo-zielonkawą fluorescencję, barwi się po dodaniu $FeCl_3$ na kolor brunatny.

0,1467 g subst.: 0,3822 g CO_2 , 0,0727 g H_2O .

$C_{24}H_{22}O_8$ (406). Obl. C 70,93% H 5,42%. Otrzym. C 71,05% H 5,51%.

5. Lakton jednometylowego estru kw. α,β -dwucynamoilo-bursztynowego.



Celem otrzymania dwucynamoiloetanu z produktu, opisanego pod I. 4, zastosowaliśmy metodę, której użył Knorr⁵⁾ do syntezy acetyloacetonu z estru kw. dwuacetylo-bursztynowego, osiągnęliśmy jednak wynik nieoczekiwany. Dwugodzinne ogrzewanie na łaźni wodnej produktu, opisanego pod I. 4, z 10-krotną ilością 20% roztworu K_2CO_3 wytwarzało czerwono zabarwiony osad, który po wysuszeniu posiadał właściwość trudnego rozpuszczania się w eterze, benzenie i acetonie, łatwiejszego w octanie etylu, łatwego zaś w etanolu; produkt krystalizuje się z octanu etylu w postaci czerwono zabarwionych pryzmatycznych igiełek o t. t. 240—245°. Stęż. H_2SO_4 barwi kryształy na kolor poziomkowo-czerwony, roztwór — o tym samym zabarwieniu — wykazuje czerwoną fluorescencję; alkoholowy roztwór substancji nie barwi się po dodaniu $FeCl_3$.

I. 0,1379 g subst.: 0,3718 g CO_2 , 0,0601 g H_2O ;

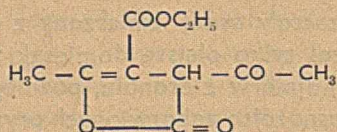
II. 0,1448 g subst.: 0,3892 g CO_2 , 0,0624 g H_2O .

$C_{23}H_{18}O_5$ (374). Obl. C 73,79% H 4,81%.

Otr. I. C 73,52% H 4,84%. II. C 73,70% H 4,79%.

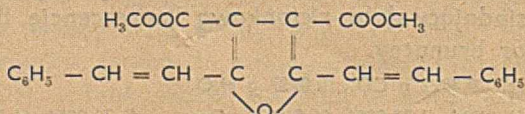
Ten sam związek powstaje podczas ogrzewania estru kw. dwucynamoilo-bursztynowego z 10% roztworem alkoholowym KOH, a także podczas 3 godz. ogrzewania estru w autoklawie pod ciśn. 3 atm.

Podany wyżej wzór strukturalny związku $C_{23}H_{18}O_5$ oparty został nie tylko na wynikach analizy substancji, lecz także i na poglądach różnych badaczy, którzy studiowali zachowanie się γ -ketonokwasów⁶⁾. Stwierdzili oni, że podczas reakcji, zmierzających do wytworzenia wolnych ketonokwasów z estrów, powstają laktony lub kwasy laktonowe. Na szczególną wzmiankę zasługują prace H a r r o w a⁷⁾, który wśród przekształceń estru etylowego kw. dwuacetylobursztynowego otrzymał laktan, odpowiadający budowę naszemu związkowi



Intensywne zabarwienie czerwone, charakteryzujące związek $C_{23}H_{18}O_5$, tłumaczy się powstawaniem podwójnych wiązań, wielokrotnie sprzężonych, oraz ściślejszym związaniem obu łańcuchów o charakterze nienasyconym za pomocą pierścienia pięciocłonowego.

6. 2,5-dwustyrylo-3,4-dwukarbometoksy-furan.



Gorący roztwór w CH_3COOH lodowatym produktu opisanego pod I. 4 (1 g subst. w 45 cm^3 kwasu), zadany 8 cm^3 10% H_2SO_4 podgrzewaliśmy około dwóch godzin na łaźni wodnej; wytworzony osad po wysuszeniu krystalizował się z alkoholu w postaci zakrzywionych, włoskowatych igiełek koloru bursztynowo-żółtego, topiących się w temp. 293°. H_2SO_4 stężony rozpuszcza produkt, wytwarzając żółto zabarwiony roztwór, wykazujący zielonkawo-żółtą fluorescencję. Alkoholowy roztwór substancji, odznaczający się silną niebieską fluorescencją, barwi się z FeCl_3 na kolor brunatny. Produkt rozpuszcza się w ługach, po podgrzaniu szybko i całkowicie przechodzi do roztworu, wykazującego silną zielonkawą fluorescencję.

I. 0,1237 g subst.: 0,3284 g CO_2 , 0,0504 g H_2O

II. 0,1322 g subst.: 0,3512 g CO_2 , 0,0542 g H_2O .

$[\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_5]_2 + \text{H}_2\text{O}$ Obl. C 72,54%, H 5,28%.

Otrż. I. C 72,40% H 4,53%;

II. C 72,45% H 4,55%

Powzięcie decyzji co do budowy związku napotyka na trudności; wyżej podany wzór strukturalny stosunkowo najlepiej odpowiada wynikom analizy, należy jednak przyjąć, że produkt krystalizuje się z $\frac{1}{2}$ cząsteczki wody. Fakty tworzenia się kryształków, zawierających ułamek cząsteczki wody, są opisane w literaturze⁸⁾. Zaliczenie powstałego po-

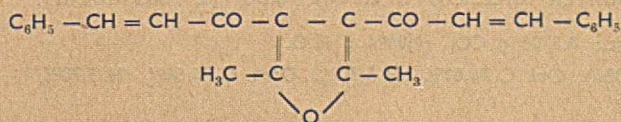
łączenia do kategorii pochodnych furanu znajduje potwierdzenie w pracach Perkin a⁹), a także Kappfa i Paala¹⁰), którzy to badacze otrzymali związki furanowe, ogrzewając z rozc. H₂SO₄ podstawione rodnikami estry kwasów dwuzasadowych.

7. Dwuacetylo-dwucynamoilo-etan (wzór V). Do wytworzonej w eterze soli sodowej cynamoiloacetonu, powstałej pod wpływem działania rozdrobionego sodu metalicznego, dodawaliśmy niewielkimi porcjami obliczoną ilość 5% roztworu eterowego J₂, stale mieszając zawartość naczynia. Ze względu na wydajność produktu reakcji jest rzeczą wskazaną przerywać kilkakrotnie wkraplanie, aby energicznie wstrząsać mieszaniną w ciągu kilku minut. Roztwór oraz osad ulegają podobnym przemianom, jakie opisaliśmy pod l. 4 — wyodrębnienie produktu reakcji o tyle odbiega od sposobu tam podanego, że produkt zespolenia dwóch cząsteczek cynamoiloacetonu znajduje się tylko w niewielkiej ilości w roztworze eterowym, główna natomiast część tworzy — razem z NaI — składnik osadu. Osad rozpuszczaliśmy w 80% CH₃COOH: z przesączonego roztworu po dodaniu wody można wyodrębnić oczekiwany produkt; przekrystalizowany z acetonu tworzy on złoto-żółte blaszki, silnie załamujące światło o t. t. 200°; wydajność związku wynosi 60% teoretycznej. Substancja rozpuszcza się na zimno w ługach; kwasy wytrącają produkt bez zmiany. Stęż. H₂SO₄ barwi kryształki związku na kolor pomarańczowy, wytwarzając żółto-pomarańczowo zabarwiony płyn; alkoholowy roztwór substancji, wykazującej słabą zielonkawo-żółtą fluorescencję, daje z FeCl₃ ciemnobrunatne zabarwienie.

0,1294 g subst.: 0,3648 g CO₂, 0,0688 g H₂O.

C₂₄H₂₂O₄ (374). Obl. C 77,01%, H 5,88%. Otr. C 76,89% H 5,91%.

8. 2,5-dwumetylo-3,4-dwucynamoilo-furan.



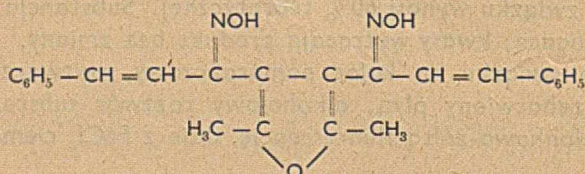
Do gorącego stężonego roztworu w CH₃COOH lodowatym produktu opisanego pod l. 7, dodaliśmy 10% H₂SO₄ (10 cm³ kwasu na 100 cm³ CH₃COOH). Po samorzutnym zniknięciu początkowo powstałego osadu dolewaliśmy jeszcze około 50 cm³ wody na każde 100 cm³ CH₃COOH. Wytworzone zmętnienie znikło, gdy mieszaninę ogrzaliśmy do wrzenia; podczas powolnego ostygnięcia cieczy osadzał się czysty krystaliczny osad, składający się z pryzmatów rozmaitej wielkości, narosłych podstawami o nierównych krawędziach. Po krystalizacji z metanolu związek topił się w temp. 135-136°. Stęż. H₂SO₄ barwi substancję na kolor krwisto-czerwony; jej alkoholowy roztwór daje z FeCl₂ słabe żółto-brunatne zabarwienie. Produkt nie rozpuszcza się ani w ługach, ani w kwasach.

I. 0,1337 g subst.: 0,3964 g CO₂, 0,0694 g H₂OII. 0,1330 g subst.: 0,3940 g CO₂, 0,0690 g H₂OIII. 0,1476 g subst.: 0,4362 g CO₂, 0,0752 g H₂OC₂₄H₂₀O₃ (356). Obl. C 80,89%, H 5,62%.

Otrz. I. C 80,86%, H 5,77%. II. C 80,72%, H 5,76%. III. C 80,60%, H 5,66%.

Na podstawie wyniku analiz należy przyjąć, że dwuacetylo-dwucyna-moiloetan pod wpływem działania kwasów przekształcił się w związek uboższy od produktu pierwotnego reakcji o jedną cząsteczkę wody. Wobec tego skłoniliśmy się ku hipotezie, że w związku wytwarza się pierścień furanowy, który powstaje przy współdziałaniu rodników kwasu octowego. Tłumaczenie przebiegu reakcji w sposób zaznaczony można poprzeć wynikami badań Claisena¹¹⁾, który stwierdził, że przesunięcie się atomu wodoru w β-dwuketonach podczas enolizacji ma miejsce zawsze w kierunku rodnika o bardziej ujemnym charakterze. W omawianym przypadku rodnik kw. octowego jest silniejszy od cynamonowego, wobec czego zamknięcie pierścienia furanowego w myśl wzoru podanego wyżej posiada podstawę dużego prawdopodobieństwa.

9. Dwuoksym 2,5-dwumetylo-3,4-dwucynamoilo-furanu.



Ogrzewanie alkoholowego roztworu związku, opisanego pod l. 8, z etanolowym roztworem wolnej hydroksylaminy w ciągu 15 godz. wytwarza dwuoksym, krystalizujący się z octanu etylowego w postaci bezbarwnych drobnych igiełek o t. t. 262—263° (z rozkładem).

0,1354 g subst.: 0,3706 g CO₂, 0,0694 g H₂O.C₂₄H₂₂O₃N₂ (386). Obl. C 74,61%, H 5,70%. Otrz. C 74,64%, H 5,70%.

Warszawa, Uniwersytet
Zakład Chemii Organicznej.

Zusammenfassung.

Die Verwirklichung der Dicinnamoylaethan-Synthese wurde auf zweierlei Weise versucht. Die Autoren benutzten zuerst als Ausgangsmaterial die Lävulinsäure, welche — der Kondensation a) mit Benzaldehyd und dann b) mit Zimmtsäurechlorid unterzogen — zur obigen erstrebten Synthese führen sollte. Die auf Seite 216 angegebenen Formeln erklären den Gedankengang der erwarteten Synthese. Diese scheiterte jedoch

daran, dass die Kondensation des Δ_2 -Lactons der Benzal-Lävulinsäure mit Zimmtsäurechlorid sich als unausführbar erwies.

Auf derselben Seite 216 ist — in Formeln ausgedrückt — der zweite Weg angegeben, welcher der experimentellen Prüfung unterzogen wurde. Die synthetisch erhaltenen substituierten Aetherderivate lieferten bei der Hydrolyse nicht den erwarteten Dicinnamoyl-Aethan, sondern viel komplizierter gebaute Produkte, — einige derselben weisen laktonartigen Charakter auf, andere dagegen gehören zu den Furanderivaten.

Warschau. Universität
Institut für organische Chemie.

PRZYPISY:

- 1) Knorr, Ber. 22, 169, 2100 (1889); 2) Ber. 23, 74 (1890); 3) A. 319, 145 (1901); 4) Ber. 33, 3787 (1900); 5) Ber. 33, 1219 (1900); 6) Wolff, A. 229, 249 (1885); Thorne, Ber. 18, 2263 (1885), Bischoff, Ber. 23, 621 (1890); 7) Ber. 17, 2863 (1884); 8) H. Meyer, Analyse und Konst. Ermittlung organ. Verb., wyd. 5, str. 7 (1931); 9) Soc. 47, 267 (1885); 49, 168 (1886); 10) Ber. 21, 3054 (1888); 11) Ber. 22, 1019 (1889).

JAN ŚWIDERSKI

Syntezy dwucynamoilo-(α , β)-etanu oraz jego p , p -dwumetoksyłowej pochodnej*).

Les synthèses du dicinnamoil- α , β -éthane et de son dérivé diméthoxy-
lique.

(Otrzymano 30. IV. 1937 r.)

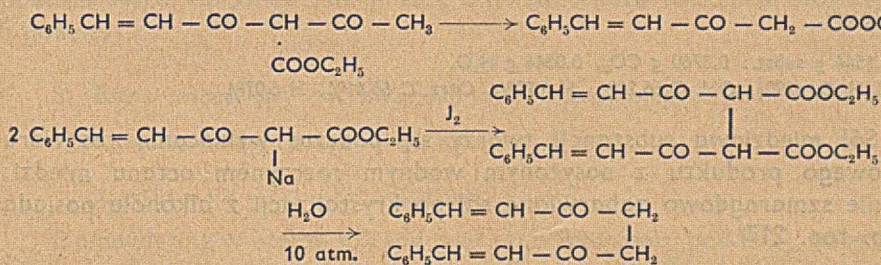
Dwucynamoilometan, substancja macierzysta bezpośrednio barwiącej kurkuminy, a także i jego pochodne są od dłuższego czasu przedmiotem obszernych studiów w Zakładzie Chemii Organicznej Uniwersytetu w Warszawie.

Dzięki syntezom, wykonanym przez W. Lampęgo i jego współpracowników, udostępnione zostały różnorodne pochodne dwucynamoilometanu z jedną lub dwiema grupami wodorotlenowymi, a także połączenia tego samego typu, zawierające w cząsteczce ugrupowania kumarynowe, bądź oksykumarynowe. Wszystkie te barwne połączenia cechuje wspólna właściwość bezpośredniego barwienia bawełny, wobec tego sprawa teoretycznego wyjaśnienia zachodzącego na włóknie procesu budzi w Zakładzie żywe zainteresowanie. W. Lampe i J. Taczanowska¹⁾ zajmowali się tym zagadnieniem i w wyniku faktów, stwierdzonych doświadczalnie, wyrazili przypuszczenie, że koniecznym warunkiem bezpośredniego barwienia bawełny, o ile chodzi o związki bezazotowe pochodne dwucynamoilometanu, albo o związki, wyprowadzające się od dwucynamoilobenzenu, jest obecność w nich grupy wodorotlenowej, związanej bądź aryłowo, bądź też alifatycznie, jako ugrupowania, powstającego w produkcji wskutek enolizacji.

W związku ze sprawdzaniem przydatności przytoczonego poglądu do tłumaczenia zachowania się barwierskiego różnych substancji, było rzeczą pożądaną otrzymać syntetycznie dwucynamoiloetan, poznać jego właściwości, szczególnie zaś zbadać reakcję produktu z niezaprawioną bawełną. Nową substancję próbowano dwukrotnie zsyntetyzować w Zakładzie Chemii Organicznej, w obydwu jednak przypadkach wysiłki nie zostały uwieńczone powodzeniem²⁾. W 1926 r. mag. E. Blenderówna zajmowała się zagadnieniem wprowadzenia rodnika kw. cynamonowego do laktonu δ -benzalolewulinowego kwasu; w 1935 r. dr A. Bluman dążył do osiągnięcia tej syntezy przez zespolenie dwóch cząsteczek estru metylowego kw. cynamoiloctowego (lub cynamoiloacetonu) i odszczerpienie rodników kwasowych (węglowego bądź octowego) w produktach kondensacji.

*) Praca przedstawiona Wydz. III Tow. Naukowego Warsz. na posiedzeniu dn. 23 maja 1936 r.

Rozpatrując przyczyny niepowodzeń, doznanych przez mych poprzedników, specjalnie zaś zastanawiając się nad ostatnio wymienionym planem syntezy, doszedłem do wniosku, że rokuje on widoki powodzenia, a to tym bardziej, że w literaturze znajdują się pierwowzory podobnej reakcji: K n o r r³⁾ zbudował dwuacetyloetan przez rozszczepienie estru etylowego kw. dwuacetylobursztynowego; K n o r r i S c h e i d t⁴⁾ w zupełnie podobny sposób otrzymali dwubenzoiloetan z estru symetrycznego kw. dwubenzoilobursztynowego. W wyniku mych poszukiwań opracowałem opisaną szczegółowiej w części doświadczalnej tej pracy syntezę dwucynamoiloetanu; przebieg jej uzmysławiają wzory niżej podane.

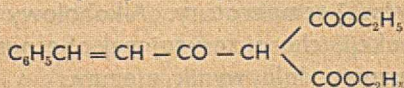


Stwierdzone własności dwucynamoiloetanu powodują ustalenie następujących faktów. 1) Zwiększenie odległości pomiędzy złożonymi chromoforami — CH = CH — CO — uzewnętrzniło się przez osłabienie barwy związku, — dwucynamoilometan zabarwiony jest na kolor złocisto-żółty, natomiast zsyntetyzowany przeze mnie produkt posiada zabarwienie słabożółte. 2) Układ — CO — CH₂ — CH₂ — CO —, znajdujący się między dwoma podwójnymi wiązaniami, nie jest w normalnych warunkach zdolny do enolizacji, gdyż roztwór alkoholowy dwucynamoiloetanu nie wykazuje z FeCl₃ charakterystycznego zabarwienia, właściwego formom enolowym. 3) W stosunku do niezaprawionej bawełny dwucynamoilo- α , β -etan zachowuje się biernie. Właściwość tę można wytłumaczyć, biorąc pod uwagę założenie W. L a m p e g o i J. T a c z a n o w s k i e j¹⁾, tyżące się sprawy bezpośredniego barwienia: dwucynamoiloetan nie posiada w swej cząsteczce ani grupy fenolowej, ani ugrupowania, które mogłoby wskutek enolizacji grupę hydroksylową wytworzyć.

Oprócz dwucynamoiloetanu otrzymałem, również za pomocą tej samej metody, *p,p*-dwumetoksyłową pochodną tej substancji macierzystej. Jest to związek, zabarwiony kremowo-żółto, nie reagujący z FeCl₃ i nie posiadający powinowactwa do niezaprawionej bawełny.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

1. Ester etylowy kw. cynamoilomalonowego



Do soli sodowej, powstałej przez wkraplanie 5 g estru malonowego do 250 cm³ eteru, pokrywającego 0,7 g rozdrobnionego sodu, wlewałem eterowy roztwór 5,1 g świeżo przedestylowanego chlorku cynamoilu; po czym — po dwugodzinnym ogrzewaniu na łaźni wodnej, — wyklócałem eterowy roztwór z 2% NaOH. Żółty olej, który powstał po nasyceniu cieczy alkalicznej CO₂, zakrzepł po kilku dniach na stałą masę. Oczyszczona podczas krystalizacji z eteru naftowego (temp. wrzenia 18—50°) substancja utworzyła bezbarwne dobrze wykształcone kryształki o t. t. 26°. Roztwór produktu w stężonym H₂SO₄ posiada zabarwienie pomarańczowe; alkoholowy roztwór związku, zadany FeCl₃ barwi się na kolor ciemno-
 wiśniowy.

0,1544 g subst.: 0,3760 g CO₂, 0,0844 g H₂O.

C₁₈H₁₈O₅ (290). Obl. C 66,20%, H 6,20%. Otrz. C 66,41%, H 6,07%.

Sól miedziowa substancji tworzy się podczas wyklócania roztworu eterowego produktu z nasyconym wodnym roztworem octanu miedzi; pięknie szmaragdowo zabarwiona sól po krystalizacji z alkoholu posiada temp. top. 217°.

0,1474 g subst.: 0,3248 g CO₂, i 0,0687 g H₂O.

C₃₂H₂₄O₁₀Cu (641,6). Obl. C 59,85%, H 5,29%. Otrz. C 60,09%, H 5,18%.

Próba zespolenia dwóch cząsteczek soli potasowej estru cynamomalonowego za pomocą jodu nie powiodła się.

2. Ester etylowy kw. cynamoiloctowego. C₆H₅CH = CH — CO — CH₂ — COOC₂H₅. Związek ten otrzymał po raz pierwszy B o r s c h e⁵⁾ podczas jednodniowego ogrzewania estru etylowego kw. α-cynamoilo-acetyloctowego z 75% CH₃COOH. Sposób wzmiankowany daje produkt w stanie b. zanieczyszczonym, opracowałem więc inny, wzorując się na metodzie, podanej w rozprawie A. B l u m a n a²⁾. 10 g drobno sproszkowanego i doskonale oczyszczonego estru etylowego kw. cynamoilo-acetyloctowego zalewałem 10 cm³ 10% NH₄OH. Początkowo mieszanina krzepnie na gęstą masę, lecz już po kilku minutach rozplywa się; wkrótce ukazują się drobne kropelki jasnożółtego oleju, temp. podnosi się do 50°, zatrzymuje się około 20 min. po czym powoli opada; olej zaczyna krzepnąć. Proces rozszczepiania związku trwa około godziny. Po odsączeniu, przemyciu i wysuszeniu w eksikatorze produkt krystalizowałem z eteru naftowego (temp. wrz. 18—50°); t. t. i własnościami nie różnił się on od substancji, opisanej przez B o r s c h e g o.

Poza głównym związkiem wydzieliłem jeszcze produkt uboczny. Jest on trudniej rozpuszczalny w eterze naftowym. Krystalizacja z alkoholu absolutnego daje substancję bezbarwną o t. t. 136°, b. wrażliwą na działanie środków chemicznych oraz wyższej temperatury. Alkoholowy roztwór związku nie wykazywał z FeCl₃ reakcji, charakteryzującej obecność formy enolowej; próba na podwójne wiązanie dała wynik ujemny.

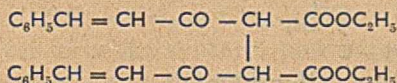
0,1341 g subst.: 0,3530 g CO₂, 0,0780 g H₂O.

C₂₆H₂₈O₈ (436). Obl. C 71,55%, H 6,42%. Otrz. C 71,59%, H 6,46%.

Oznaczenie ciężaru cząsteczkowego: 1) Metodą kryoskopową w kw. octowym S 0,1 g, L 10,855 g $\Delta - 0,105^{\circ}$. C₂₆H₂₈O₈; M obl. 436; otrz. 439. 2) Metodą ebulioskopową w benzenie S 0,5714 g, L 119,2 g, $\Delta + 0,03^{\circ}$. M obl. (jak wyż. 436); otrz. 426.

Wyniki analizy elementarnej, oznaczenie cięż. cząst., a także własności związku o t. t. 136^o skłoniły mnie do przyjęcia hipotezy, że jest on polimerem estru etylowego kw. cynamoiloctowego, utworzonym z dwóch cząsteczek estru. Produkt polimeryzacji powstaje z dobrą wydajnością, gdy stosować podczas wyżej opisanej reakcji 25% amoniak i czas reakcji przedłużyć do 6 godzin.

3. Ester dwuetylowy kw. dwucynamoilo-bursztynowego:



Do zawiesiny w eterze soli sodowej produktu (opis. pod l. 2), powstałej dzięki działaniu 1 g rozdrobnionego sodu na roztwór 10 g doskonale oczyszczonego estru w 250 cm³ eteru absolutnego, wkraplałem 5,7 g J₂ (świeżo sublimowanego) rozpuszczonego w 150 cm³ eteru. Ciecz była stale mieszana mechanicznie; do zawiesiny soli dostawała się początkowo na sekundę 1 kropla roztworu; ku końcowi szybkość wkraplania należy zmniejszyć, w końcu nie dodawać nowej ilości J₂, aż do chwili zaniku zabarwienia roztworu. Gdy ciecz przestała się odbarwiać, mieszałem zawartość naczynia jeszcze w ciągu godziny, po czym przez dodanie wody rozpuszczałem sole mineralne, eter zaś odbarwiałem Na₂S₂O₃. Odparowanie eteru doprowadza do otrzymania wiśniowo zabarwionej smoły; krystalizacja jej z alkoholu daje wytwór reakcji w postaci pięknych pryzmatycznych blaszek, zabarwionych na b. jasny żółty kolor, o t. t. 96^o. Roztwór kryształków w H₂SO₄ stęż. posiada barwę pomarańczową; alkoholowy roztwór substancji, zadany kroplą wodnego roztworu chlorku żelazowego, barwi się na kolor czarno-zielony.

0,1372 g subst.: 0,3614 g CO₂, 0,0693 g H₂O.

C₂₆H₂₆O₆ (434). Obl. C 71,89%, H 5,95%. Otrz. C 71,84%, H 5,61%.

Opisana kondensacja za pomocą jodu przedstawiała się w praktyce jako bardzo uciążliwa; największa wydajność wynosiła 20% ilości teor.

4. Dwucynamoilo-(α , β)-etan, C₆H₅CH = CH — CO — CH₂ — CH₂ — CO — CH = CH — C₆H₅. 1 g związku, opisanego pod l. 3, ogrzewałem z 10 cm³ wody w autoklawie pod ciśnieniem 10 atm. w przeciągu 4 godzin. Wielokrotna krystalizacja z alkoholu produktu reakcji doprowadza do substancji w postaci pryzmatycznych prawie bezbarwnych igieł, topiących się w t. 130^o.

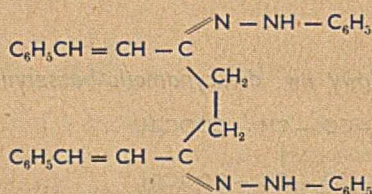
Stęż. H_2SO_4 rozpuszcza kryształy, tworząc roztwór zabarwiony na kolor pomarańczowy; alkoholowy roztwór związku, po dodaniu FeCl_3 , nie dawał zabarwienia, właściwego substancjom, zdolnym do enolizacji. Produkt nie wykazuje powinowactwa do bawełny niezaprawionej.

0,1261 g subst.: 0,3840 g CO_2 , 0,0688 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (290). Obl. C 82,75%, H 6,20%; otrz. C 83,05%, H 6,06%.

Oznaczenie ciężaru cząsteczkowego metodą Rasta: Kamfory 226 mg; subst. 12 mg; t. t. kamfory 171,5°. 1) T. t. stopu 164°; M 283. 2) T. t. stopu 164,5°; M 303. Średnio 293. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Obl. M 290; otrz. M 293.

5. Dwufenylohydrazon dwucynamoilo-(α , β)-etanu.



Po zlaniu roztworów: 0,5 g produktu, opisanego pod l. 4 w 40 cm^3 alkoholu, oraz 0,5 g wolnej fenylhydrAZYNY w 0,65 g 50% CH_3COOH pozostawiłem mieszaninę na 3 godz. w temp. pokojowej, po czym odsączyłem osad. Odznacza się on wielką wrażliwością na działanie wszelkich czynników chemicznych. Oczyszczony z wielkimi stratami z octanu etylu, fenylhydrazon wydziela się z roztworu w postaci 6-bocznych blaszek o t. t. 197° (z rozpadem).

0,1524 g subst.: 16 cm^3 N (21,5°, 757,5 mm).

$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_4$ (470). Obl. N 11,91%. Otrzym. 11,98%.

6. Ester etylowy kw. *p*-metoksycynamoiloocetowego. (*p*) $\text{H}_3\text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{COOC}_2\text{H}_5$. Związek ten otrzymany został z 10 g estru etylowego kw. *p*-metoksycynamoilo-acetyloocetowego przez działanie 10 cm^3 15% wodnego NH_4OH . Przebieg reakcji, trwającej około 80 min., był zgodny z opisem, podanym pod l. 2. Substancja krystalizuje się z eteru naftowego o t. w. 18—50° w postaci dobrze wykształconych jasnożółto zabarwionych czworościanów o t. t. 60°. Stęż. H_2SO_4 rozpuszcza produkt, wytwarzając roztwór zabarwiony na kolor pomarańczowy; alkoholowy roztwór związku z FeCl_3 barwi się na kolor ciemnowiśniowy.

0,1458 g subst.: 0,3623 g CO_2 , 0,0863 g H_2O .

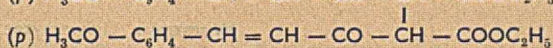
$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (248). Obl. C 67,74%. H 6,45%; otrz. C 67,73%, H 6,62%.

Sól miedziowa produktu, powstająca łatwo podczas wyklócania eterowego roztworu estru z octanem miedzi, krystalizuje się z mieszaniny alkoholu z chloroformem w postaci skupień, składających się ze szmaragdowo-zielono zabarwionych kryształów o t. t. 201—202°.

0,1576 g subst. : 0,3477 g CO_2 , 0,0739 g H_2O .

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{Cu}$ (557,57). Obl. C 60,26%, H 5,38%. Otrz. C 60,16%, H 5,25%.

7. Ester dwu(*p*-metoksy)-dwucynamoilo-bursztynowego kwasu.



Produkt ten, syntezowany w warunkach, opisanych pod l. 3, otrzymałem jako smolę, zabarwioną na kolor wiśniowy; substancja po oczyszczeniu przez krystalizację z alkoholu przedstawiała się w postaci słabo żółto zabarwionych igiełek o t. t. 138–139°, trudno rozpuszczalnych w alkoholu. Roztwór estru w stęż. H_2SO_4 posiada barwę pomarańczową; roztwór alkoholowy substancji barwi się z FeCl_3 na kolor ciemnoczerwony.

0,1328 g subst.: 0,3298 g CO_2 , 0,0720 g H_2O .

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_8$ (494). Obl. C 68,02%, H 6,07%. Otr. C 67,88%, H 6,03%.

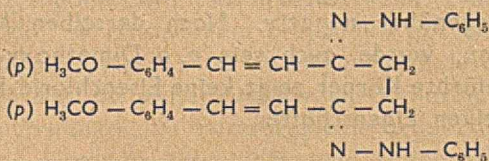
8. Dwu-*p*-metoksy-dwucynamoilo-(α , β)-etan. (p) $\text{H}_3\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH} = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ (p). Krańcowy ten produkt syntezy, powstający w warunkach, opisanych pod l. 4, krystalizuje się z alkoholu w postaci pierzastych igiełek, zabarwionych na kolor kremowo-żółty o t. t. 156°. H_2SO_4 stęż. rozpuszcza kryształki, tworząc roztwór pomarańczowy; roztwór alkoholowy związku nie barwi się pod wpływem FeCl_3 ; substancja nie zabarwia niezaprawionej bawełny.

0,1432 g subst.: 0,3948 g CO_2 , 0,0798 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (350). Obl. C 75,42%, H 6,28%. Otr. C 75,19%, H 6,19%.

Oznaczenie *M* metodą Rasta: Kamfory 100 mg; subst. 10 mg; t. t. kamf. 175,5°; t. t. stopu 164°. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4$. *M* obl. 350, otr. 347.

9. Dwu-fenylhydrazon dwu(*p*-metoksy)-dwucynamoilo- α , β -etanu.



Związek, wytworzony w warunkach, opisanych pod l. 5, po 3 godzinach stania w temp. pokojowej wydzielął się z mieszaniny reakcyjnej w postaci kulistych skupień, zabarwionych na kolor żółty; ze względu na małą ilość substancji oraz jej jednolity wygląd pod mikroskopem, musiałem ograniczyć się do kilkakrotnego przemycia osadu na sączku wrzącym alkoholem. Otrzymany w ten sposób związek o t. t. 200° (z rozp.) został poddany analizie. Stęż. H_2SO_4 rozpuszcza substancję, tworząc roztwór zabarwiony na kolor początkowo zielonkawy, potem fioletowy, wreszcie fioletowo-czerwony.

0,1868 g subst.: 17,4 cm³ N (20°, 756 mm).

$\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_4$ (560). Obl. N 10,56%. Otrzym. 10,60%.

P. prof. dr W. Lampe mu składam uprzejmie podziękowanie za cenne rady i wskazówki, udzielane mi podczas opracowywania tematu.

Warszawa, Uniwersytet.
Zakłady Chemii Organicznej:
na Wydziale Matematyczno-
Przyrodniczym i Wydziale
Farmaceutycznym.

Zusammenfassung.

Die Dicinnamoylaethan-Synthese ging vom Cinnamoyl-essigsäure-ester aus, führte über den Dicinnamoylbernsteinsäureester und lieferte, durch Spaltung desselben beim Erhitzen mit Wasser auf 10 Atmosphären, den gesuchten Körper (Formeln siehe Seite 227).

Das Dicinnamoylaethan ist schwächer als Dicinnamoylmethan, weil gelb gefärbt, es existiert in Ketoform (keine Eisenchlorid-Reaktion) und färbt die ungebeizte Baumwolle nicht.

Zur Erklärung der letzten Eigenschaft kann die von W. Lampe und J. Taczanowska (Roczniki Chem. **14**, 1226 (1934), ausgesprochene Hypothese benutzt werden. Dieselbe gibt der Vermutung Ausdruck, dass die substantive Baumwollfärbung, welche das Dicinnamoylmethan und seine Derivate hervorrufen, durch die Anwesenheit der Hydroxylgruppe im Molekül bedingt wird.

Da das Dicinnamoylaethan in Ketoform auftritt und somit keine durch Enolisation entstandene Hydroxylgruppe besitzt, verhält es sich der ungebeizten Baumwolle gegenüber negativ. Nach derselben Methode, wie das Dicinnamoylaethan, wurde auch sein *p. p.* Dimethoxy-Derivat hergestellt. Dieser gelb gefärbte Körper zeigt keine Eisenchlorid-Reaktion und besitzt keine substantiven Eigenschaften.

Warschau. Universität
Institute für Organische Chemie
an der Mat.-Naturwiss. und
Pharmazeutischen Fakultät.

PRZYPISY.

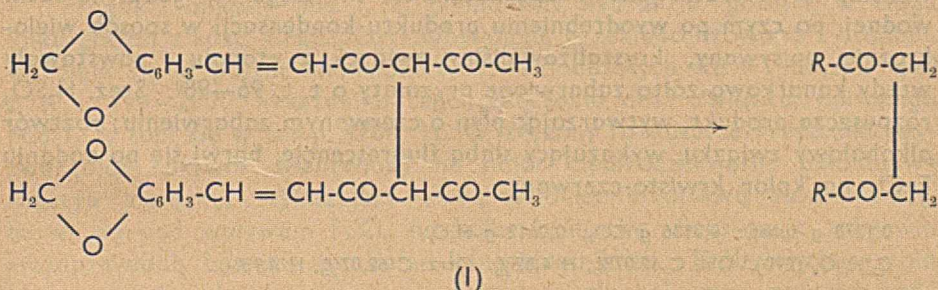
1) Roczniki Chem. **14**, 1226 (1934); 2) W. Lampe, E. Blenderówna, A. Bluman, Roczniki Chem. **17**, 216 (1937); 3) Ber. **22**, 169, 2100 (1889); 4) Ber. **27**, 1168 (1894); 5) Ber. **60**, 2113 (1933); 5) Ber. **60**, 2113 (1933).

Synteza dwu-(piperonylo-akryloilo)- α,β -etanu *)

Synthèse du di-(piperonyl-acryloyl)- α,β -éthane.

Otrzymano 30. IV. 1937 r.)

Syntezę piperonylowej pochodnej dwucynamoiloetanu wykonaliśmy wcześniej od syntezy samej substancji macierzystej. Po kilku nieudanych wstępnych próbach, do których zaliczyć należy badania nad możliwością skondensowania grup metylowych acetyloacetonu z aldehydami, zajęliśmy się opracowaniem syntezy, która polegała na sprzęgnięciu dwóch cząsteczek piperonylo-akryloilo-acetonu (wzór I) i odszczepieniu od powstałego produktu dwóch grup acetylowych.



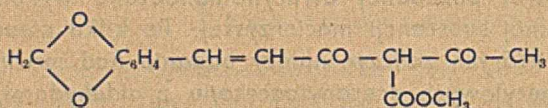
Należy podkreślić stosunkowo słabe związanie grup acetylowych z cząsteczką: w omawianym przypadku gotowanie produktu z rozc. kw. organicznym wystarcza do usunięcia rodników kw. octowego. Inaczej zachowuje się dwucynamoilo-dwuacetylo-etan, jest on związkiem tak silnie zbudowanym, że rozszczepienie jego celem otrzymania dwucynamoiloetanu wymaga kilkogodzinnego ogrzewania z wodą pod wysokim ciśnieniem 10 atm.¹⁾ Stwierdzić trzeba również różnicę we własnościach i reakcjach substancji macierzystej z jednej, oraz jej piperonylowej pochodnej z drugiej strony. Ten drugi związek jest zabarwiony o wiele silniej, bo na kolor ciemnożółty; wykazuje on pozytywną reakcję z FeCl_3 i barwi niezaprawioną bawełnę kanarkowo-żółto; natomiast prawie bezbarwny dwucynamoiloetan, jak wykazały badania J. Świderskiego¹⁾, nie daje reakcji z FeCl_3 i nie jest względem bawełny barwnikiem bezpośrednim. Zgodnie z ustalonymi faktami można wyrazić przypuszczenie, że dwu-(piperonylo-akryloilo)- α,β -etan występuje w postaci enolowej, i tej właściwości prawdopodobnie zawdzięcza związek pozytywną reakcję

*) Wyciąg z rozprawy magisterskiej, złożonej w r. 1930 przez p. J. Pohoską Wyzd. Matem.-Przyr. Uniwersytetu Warsz.

z bawełną; według poglądu, wyrażonego przez W. Lampego i J. Taczanowską²⁾, przyczyny zdolności barwienia włókien roślinnych bez zapraw przez pochodne dwucynamoilometanu szukać należy w obecności grup wodorotlenowych, mogących powstać w związku organicznym na skutek enolizacji.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

1. Ester metylowy kw. α -(piperonylo-akryloilo)-acetylooctowego.



Mieszanie, złożoną z równych cząsteczek chlorku kw. piperonyloakrylowego i soli sodowej estru metylowego kw. acetylo-octowego, ogrzewaliśmy w eterze, jako rozpuszczalniku, w ciągu $\frac{1}{2}$ godz. na łaźni wodnej, po czym po wyodrębnieniu produktu kondensacji w sposób wielokrotnie opisywany, krystalizowaliśmy związek z etanolu: powstawały wtedy kanarkowo-żółto zabarwione pryzmaty o t. t. 96—98°. Stęż. H_2SO_4 rozpuszcza produkt, wytwarzając płyn o czerwonym zabarwieniu; roztwór alkoholowy związku, wykazujący słabą fluorescencję, barwi się po dodaniu FeCl_3 na kolor krwisto-czerwony.

0,1378 g subst.: 0,3136 g CO_2 , 0,0612 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_6$ (290). Obl. C 62,07%, H 4,82%. Otrz. C 62,07%, H 4,93%.

Opisany związek rozszczepia się pod wpływem działania wodnego 10% NH_4OH , wytwarzając substancję o t. t. 80—82%, będącą, zgodnie ze stwierdzonymi własnościami, estrem metylowym kw. piperonyloakryloilo-octowego. Produkt ten nie znalazł zastosowania do dalszej syntezy z powodu, że wydajność jego była dość mała. Bardziej odpowiednią substancją do zrealizowania naszych zamierzeń okazał się wzmiankowany już w literaturze piperonylo-akryloilo-aceton³⁾.

2. Dwu-(piperonylo-akryloilo)- α , β -dwuacetyloetan (wzór I).

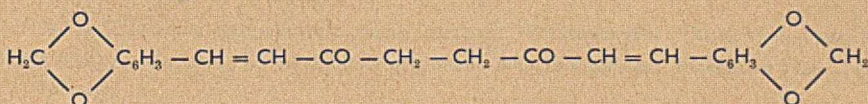
Nieodzowną do syntezy sól piperonylo-akryloilo-acetonu przygotowaliśmy, dodając do roztworu 5 g tego związku w 50 cm^3 anizolu obliczoną ilość potasu metalicznego w postaci cienkiego drutu. Sól, odsączoną po kilku godzinach stania mieszaniny w temp. pokojowej i przemytą eterem od zanieczyszczeń, traktowaliśmy w eterowej zawieszynie J_2 , dodając kroplami roztwór tak przyrządzony, żeby jeden atom tego pierwiastka przypadał na 1 cz. soli. Po 12 godz. pozostawienia mieszaniny w temp. pokojowej doprowadzaliśmy reakcję do końca, ogrzewając kolbę z brunatnym roztworem około $\frac{1}{2}$ godziny na łaźni wodnej. Produkt kondensacji znajduje się w eterowym roztworze; częściowo jest on zmieszany z mineralnym

osadem. Z eterowego roztworu wyodrębnialiśmy związek przez odparowanie, z osadu zaś, (przemytego kwaśnym siarczynem) — po rozpuszczeniu w wodzie części nieorganicznych. Substancja krystalizuje się z benzenu w postaci czworobocznych, żółto zabarwionych tabliczek o t. t. 200—202^o. Stęż. H₂SO₄ rozpuszcza kryształy, wytwarzając ciemnoczerwony roztwór o odcieniu amarantowym; alkoholowy roztwór produktu, wykazujący zielono-żółtą fluorescencję, daje z FeCl₃ żółto-brunatne zabarwienie.

0,1318 g subst.: 0,3268 g CO₂, 0,0582 g H₂O.

C₂₈H₂₂O₈ (462). Obl. C 67,53%, H 4,76%. Otrz. C 67,62%, H 4,91%.

3. Dwu-(piperonylo-akryloilo)- α , β -etan.



Produkt, opisany pod l. 2, poddaliśmy hydrolizie, gotując w ciągu kilku godzin z rozc. CH₃COOH; substancja, przekrystalizowana z etanolu, wydziela się w postaci ciemnożółtych, układających się w gałzki, igieł o t. t. 199—200^o. Mieszanka tego połączenia oraz związku, opisanego pod l. 2, topi się w temp. 170^o. H₂SO₄ stężony rozpuszcza kryształy, wytwarzając roztwór zabarwiony na kolor ciemnoczerwony; alkoholowy roztwór związku, wykazujący słabą zielonkawo-żółtawą fluorescencję, barwi się pod wpływem FeCl₃ na kolor brunatny. Substancja zabarwia niezaprawioną bawełnę na kolor kanarkowo-żółty. Próby wytworzenia oksymu, pod wpływem gotowania roztworu alkoholowego związku bądź z hydroksylaminą, bądź z chlorowodorkiem hydroksylaminy, nie doprowadziły do wyniku pozytywnego.

0,1342 g subst.: 0,3436 g CO₂, 0,0554 g H₂O.

C₂₂H₁₈O₆ (378). Obl. C 69,84%, H 4,76%. Otrz. C 69,83%, H 4,60%.

Warszawa, Uniwersytet
Zakład Chemii Organicznej.

Zusammenfassung.

Als Ausgangsmaterial zur Ausführung der oben beschriebenen Synthese diente das Piperonyl-Acryloyl-Aceton, welches — in Form des Na-Salzes — mit Jod behandelt, das Di-(Piperonyl-Acryloyl)- α , β -Diacetyl-Aethan lieferte. Letztere Verbindung mit Eisessig gekocht, verliert beide Acetylgruppen und geht in das Di-(Piperonyl-Acryloyl)-Aethan über — eine Verbindung, welche die Eisenchloridreaktion aufweist und ungebeizte Baumwolle kanariengelb anfärbt. Dadurch unterscheidet sich die Substanz wesentlich vom Dicinnamoyl- α , β -Aethan (Roczniki Chem. **17**, 226 (1937))

— dieses tritt in Ketoform auf und ist kein substantiver Farbstoff. Das unterschiedliche Verhalten des Di-(Piperonyl-Acryloyl)-Aethans der Baumwolle gegenüber wird durch das Vorhandensein einer enolisierbaren Hydroxylgruppe in der letzteren Verbindung zu erklären versucht. Diese Annahme gründet sich auf die, von W. Lampe und J. Taczanowska (Roczniki Chem. **14**, 1226 (1934) festgestellte, Abhängigkeit der substantiven Anfärbung bei Dicinnamoyl-Methan-Derivaten von der Anwesenheit einer durch Enolisation entstandenen Hydroxylgruppe im Molekül.

Warschau. Universität.
Institut für organische Chemie.

PRZYPISY:

- 1) J. Świdorski, Roczniki Chem. **17**, 226 (1937); 2) Roczniki Chem. **14**, 1226 (1934);
- 3) W. Lampe i Z. Buczkowska, Roczniki Chem. **9**, 458 (1929).

BIBLIOGRAFIA PRAC CHEMICZNYCH OGŁOSZONYCH W JĘZYKU POLSKIM W ROKU 1936 *).

Zgodnie z danymi statystycznymi Urzędowego Wykazu Druków w roku 1936 druków z chemii i fizyki ukazało się razem 191, w tym: podręczników 2, prac naukowych 56 i wydań naukowo-popularnych 2. Dane te obejmują również prace wydane w Polsce w językach obcych.

Spis prac.

- BASIŃSKI A. Ćwiczenia rachunkowe z chemii fizycznej. Warszawa 1935. (Kom. Wyd. Podr. Ak.).
- BULAJEWSKI M. Badania nad alkaloidami grzybienia białego i żółtego. Warszawa 1936. (Wiad. Farm.).
- DADLEZ J. i KOSKOWSKI W. Uwagi w sprawie klasyfikacji gazów bojowych. Warszawa 1936. (Wiad. Farm.).
- ENDELHORN O., SKROCHOWSKA M. i SKROCHOWSKA S. Zbiór niektórych metod stosowanych w limnologii. (Analiza „spektrów“ chemicznych). Kraków 1936. (Zakład Ichtiologii i Rybactwa U. J.).
- GODLEWICZ M. Roztwory gazów jako nowy typ rozpuszczalników dla produktów naftowych. Warszawa 1936. (Rozprawa doktorska. Wydz. Chem. Polit. Lwowskiej).
- KALINOWSKI K. Oznaczenie ilościowe niektórych pochodnych kwasu barbiturowego. Warszawa 1935. (Wiad. Farm.).
- LEYKO Z., SIEDLECKA J. i TUPALSKA M. Wino włoskie Vermouth. Warszawa 1936. (Wiad. Farm.).
- LUDWICZAKÓWNA R. O nowych przekształceniach chinidyny pod wpływem kwasu siarkowego. Poznań 1936. (Rozprawa doktorska. Wydz. Mat.-Przyr. Uniw. Pozn.).
- MARGASIŃSKI Z. i NIEWIADOMSKI S. Tablice własności par wody, amoniaku i dwutlenku węgla. Warszawa 1935. (Koło Chemików Stud. Pol. Warsz.).
- NIEWIADOMSKI H. O wpływie niektórych czynników na wartość klejową krochmalu ziemniaczanego. Lwów 1936. (Praca doktorska. Wydz. Chem. Polit. Lwowskiej).
- ORŁOWSKI Z. i KOŁOSZYŃSKI E. O katalitycznych własnościach wody mineralnej ze źródła I (Michalskiego) w Busku Zdroju. Warszawa 1936.
- Prace Centralnego Laboratorium Cukrowniczego w roku 1935. Warszawa 1936. (Inst. Przem. Cukrown. w Polsce).
 - Przemysł Chemiczny. 1. Kwas siarkowy. 2. Chlorowodór. 3. Kwas solny. 4. Fabrykacja kw. solnego, a) Ogólne zasady bezpieczeństwa w fabrykach kw. solnego. 5. Fabrykacja kw. solnego, b) Budynki i instalacje. 6. Fabrykacja kw. solnego. c) Metoda Leblanca. 7. Fabrykacja kw. solnego, d) Metoda dwusiarczanowa. 8. Fabrykacja kw. solnego, e) Kondensacja i absorbcja chlorowodoru. Rozlewanie kwasu. 9. Magazynowanie i transport kw. siarkowego. 10. Szklane balony do cieczy żrących i palnych. Warszawa 1936. (Inst. Spraw Społecznych. Karta Bezpieczeństwa 23—32).

*) Według Urzędowego Wykazu Druków, działy: Chemia, Cukrownictwo i Technologia, — z pominięciem odbitek z Sprawozd. z pos. Pol. Ak. Um., Roczników Chem. i Przemysłu Chem.

- REICHER W. Analizy polskich węgla wykonane w Centralnym Laboratorium Cukrowniczym. Warszawa 1936. (Inst. Przem. Cukrown. w Polsce).
- SIENICKI FR. Rola fosforu, wapnia i witamin w biochemii. Warszawa 1936. (Pediatria Polska).
- SUSZKO J. O niektórych produktach odbudowy steryn w związku z zagadnieniem raka. Warszawa 1936. (Fr. Herod).
- STRUSZYŃSKI M. Analiza jakościowa nieorganiczna i organiczna z uwzględnieniem potrzeb towaroznawstwa. Warszawa 1937. (Trzaska, Evert i Michalski).
- ŚWIĘTOSŁAWSKI W. Ebulliometria. Warszawa 1935. (Nakł. autora).
- WIEWIÓRSKI ST. Technologia chemiczna z zakresu perfumerii i kosmetyki. Warszawa 1936 (Fr. Herod).
- ZAWIDZKI J. Chemia nieorganiczna. Tom drugi. W opr. M. Centnerszvera. Warszawa 1936. (Kasa Mianowskiego).

OD REDAKCJI

NA MOCY UCHWAŁ ZARZĄDU GŁÓWNEGO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO:

W ROCZNIKACH CHEMII MOGĄ BYĆ DRUKOWANE jedynie prace członków Polskiego Towarzystwa Chemicznego, zawierające opisy i wyniki badań oryginalnych, które nie były uprzednio ogłoszone drukiem. Treść prac opublikowanych w Rocznikach Chemii nie może być powtórzona w innych czasopismach bez uzyskania przez autora wzgl. wydawnictwo zgody redakcji.

Prace są ogłaszane bezpłatnie. Gdy jednak całkowita objętość pracy przekracza w druku 8 stron i znajduje się w niej ponad 160 cm² klisz kreskowych lub 120 cm² klisz siatkowych, autor ponosi koszt druku nadliczbowych stron i sporządzenia dalszych klisz (por. cennik).

Redakcja nie może ogłaszać prac dzielonych na części, które nie obejmują całokształtu opracowania opisywanego zagadnienia.

ODPOWIEDZIALNOŚĆ za treść prac ponoszą autorzy. Za układ tekstu, pisownię i słownictwo odpowiada redakcja.

ODBITEK autorzy otrzymują 50 egzemplarzy bezpłatnie; większą liczbę odbitek, odbitki w okładkach lub na lepszym papierze — po pokryciu kosztu ich sporządzenia (por. cennik).

KOREKTĘ (drugą) prowadzą sami autorzy, przy czym ponoszą oni koszt, spowodowane dokonywaniem większych zmian w pierwotnym tekście rękopisu.

PRACE winny być pisane możliwie zwięźle i treściwie i zawierać na końcu krótkie streszczenie najważniejszych wyników. Do prac należy dołączyć również streszczenie (może być szczegółowe) w języku obcym: angielskim, francuskim, niemieckim lub włoskim. W wybranym przez autora języku mogą być także podane dodatkowo tytuły i nagłówki tablic dołączonych do prac.

PRZYPISY należy podawać na końcu pracy; 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. Robertson, J. Chem. Soc. 94, 1241 (1909); A. F. Fourcroy, Ann. Chim. Phys. [1] 21, 189 (1797), I. H. Van't Hoff, Z. Physik Chem. 16, 411 (1895); O. Wallach, F. I. Pount, B 28, 2714 (1895). Prace cytowane parokrotnie winny być podane w przypisach raz jeden, a wszystkie odnośniki do nich posiadać ten sam numer.

PRACE DO DRUKU należy nadsyłać do Redakcji w 2 egzemplarzach, pisanych na maszynie na jednej tylko stronie oddzielnych kartek numerowanych. Miejsca na rysunki należy zaznaczać w sposób następujący: rys. 3

RYSUNKI, możliwe najprostsze, winny być wykonane starannie, czarnym tuszem na oddzielnych kartkach białego papieru rysunkowego liniami o grubości co najmniej 1 mm; najmniejsza dopuszczalna wielkość cyfr i liter napisów umieszczonych na rysunkach wynosi 8 mm (cyfry i litery duże) wzgl. 6 mm (litery małe).

CENNIK (może ulec zmianom zależnie od wahań cen rynkowych): Druk nadliczbowej strony tekstu (2950 znaków lub ich miejsce) zł 13,50. Odbitki: bez okładek 50 szt. — zł 10,—, 100 szt. — zł 18,—, w okładkach 50 szt. — zł 16,—, 100 szt. — zł 30,—. Okładki do bezpłatnych odbitek autorskich za dopłatą zł 6,—. Okładki odbitek z umieszczonym specjalnym tekstem — za dopłatą dalszych zł 5,—. Klisze: 1 cm² kliszy kreskowej gr 6, 1 cm² kliszy siatkowej — gr 8.

ADRES REDAKCJI: Warszawa, Politechnika, Polna 3, Zakład Chemii Nieorganicznej, pokój 73. Tel. 9-39-42.

ADRES ADMINISTRACJI: Warszawa, Politechnika, Polna 3, Polskie Towarzystwo Chemiczne. Tel. 8-39-40.

REDAKTOR PRZYJMUJE w poniedziałki i piątki o 18-ej (oprócz okresów feryj).

ADMINISTRACJA CZYNNA — od 10-ej do 15-ej, w soboty od 10-ej do 13-ej.

ROCZNIKI CHEMII

publiés par la Société Chimique de Pologne, t. 17, N-o 5
Mai 1937.

B. MÉMOIRES:	Pg.
28. W. Kemula: L'action des rayons ultraviolets sur les hydrocarbures de la série du méthane. II. Appareil universel pour l'étude des réactions photochimiques des gaz	175
29. K. Hrynakowski et A. Smoczkiwiczowa: Mesures de la chaleur de fusion des eutectoïdes	181
30. H. Kuczyński: Les produits de la bromuration du di- <i>p</i> -toluidide de l'acide <i>d</i> -tartrique	186
31. K. Hrynakowski, H. Staszewski et M. Szmytówna: Les coefficients d'activité du nitrobenzène dans les systèmes binaires avec quelques dérivés du benzène	189
32. K. Jabłczyński et S. Ciołek: La coagulation de l'hydrate ferrique colloïdal par les sels mercuriques	196
33. W. Świętosławski et E. Ramotowski: Contribution à l'étude de l'influence de l'expansion des vapeurs sur l'efficacité de la distillation	201
34. W. Świętosławski et S. Pieszczyk: Sur l'application de la méthode comparative à l'étude des températures critiques des substances individuelles et des mélanges	209
35. W. Lampe, E. Blenderówna et A. Bluman: Études sur la synthèse du dicinnamoyl-(α, β)-éthane	216
36. J. Świdorski: Les synthèses du dicinnamoyl-(α, β)-éthane et de son dérivé diméthoxylique	226
37. W. Lampe et J. Póhoska; Synthèse du di-(pipéronyl-acryloyl)- α, β -éthane	233
C. BIBLIOGRAPHIE	237