

T. 18 (1938)

STYCZEŃ—LUTY

Zeszyt 1—2

ROCZNIKI CHEMII

(ANNALES SOCIETATIS CHIMICAE POLONORUM)

MIESIĘCZNIK

ORGAN

POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

ZAŁOŻONY PRZEZ
JANA ZAWIDZKIEGO

KOMITET REDAKCYJNY:

E. BEKIER, W. BOBROWICKI,
A. DORABIALSKA, K. DZIEWOŃSKI,
S. GLIXELLI, W. LAMPE,
S. PRZYŁĘCKI, E. SUCHARDA,
W. ŚWIĘTOSŁAWSKI

REDAKTOR:
T. MIŁOBĘDZKI

SEKRETARZ REDAKCJI:
E. JÓZEFOWICZ

WARSZAWA 1938

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

TREŚĆ:

B. PRACE:	Str.
1. I. Chmielewska: Badania nad barwnikiem czerwonych buraków (<i>Beta vulgaris</i> L.). I.	1
2. E. Bekier i S. Grażewicz: Szybkość rozpuszczania się magnezu w wodnym roztworze chlorku amonowego. II.	9
3. A. Wróbel: O kondensacji aryloamidów z bezwodnikiem dwuacetylowinowym	16
4. W. Jacek: O szybkości rozpuszczania się ciał rozdrobnionych. VI.	18
5. W. Jacek: O szybkości rozpuszczania się ciał rozdrobnionych. VII.	24
6. J. S. Turski i H. Klein: 10-oksifyenantrolina	31
7. L. Filipczyk: O szybkości reakcji $\text{CH}_2\text{BrCOO}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{--} \rightarrow \text{CH}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{COO}^- + \text{Br}^-$ w mieszaninach rozpuszczalników wodno-niewodnych. (Komunikat tymczasowy). 36	
8. Z. Rodewald i E. Płazek: Badania nad bezpośrednim chlorowaniem pirydyny	39
C. KSIĄŻKI NADEŚLANE DO REDAKCJI	44

Zeszyt zamknięto dnia 1 marca 1938 r.

DO DNIA 20. III. 1938 r. NADEŚLANO DO REDAKCJI PRACE NASTĘPUJĄCE:

17. III. 1938 O. Achmatowicz i K. Lindenfeld: O produktach chlorowania β -metolonaftalenu.
17. III. 1938 O. Achmatowicz i K. Lindenfeld: O katalitycznym uwodornieniu czwartorzędowych soli amoniowych.
17. III. 1938 O. Achmatowicz i Wł. Uziębło. Alkaloidy wiatłaka babimoru (*Lycopodium clavatum* L.).
-

GŁÓWNY KOMITET WYKONAWCZY
IV ZJAZDU CHEMIKÓW POLSKICH

ZAWIADAMIA

iz Zjazd ten odbędzie się w Wilnie
w dniach 29. VI. — 2. VII. 1938 r.

Członkiem Zjazdu może być każdy interesujący się zagadnieniami chemii teoretycznej lub technicznej lub też nauczaniem chemii.

Zgłaszanie referatów należy kierować pod adresem Głównego Komitetu Wykonawczego IV Zjazdu Chemików Polskich (Warszawa, Politechnika, Polna 3, Pol. Tow. Chem.)

**TERMIN ZGŁASZANIA REFERATÓW I NAD-
SYŁANIA KRÓTKICH STRESZCZEŃ UPŁY-
WA Z DNIEM 25 KWIETNIA 1938 ROKU**

Streszczenia referatów będą wydrukowane po Zjeździe w „Rocznikach Chemii“. Streszczenia wraz z tytułem nie powinny przekraczać $\frac{1}{2}$ strony druku „Roczników Chemii“.

Czas przemówienia referenta wynosić może max. 15 minut, dyskusja 5 minut.

Składka członkowska dla uczestników Zjazdu wynosi zł 10, dla osób towarzyszących, asystentów i studentów zł 3.

Prosimy o przesyłanie składek członkowskich (P.K.O. konto Nr 505, Polskie Towarzystwo Chemiczne) równocześnie ze zgłoszeniem.

III KONKURS

FUNDACJI STYPENDIALNEJ
im. S. A. »RADOCHA«

SĄD KONKURSOWY FUNDACJI STYPENDIALNEJ IM. S.A. FABRYK CHEMICZNYCH „RADOCHA“ PRZY WYDZIALE CHEMICZNYM POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ PRYZNA NAGRODĘ W SUMIE ZŁ 8.000 (OŚMIU TYSIĘCY) ZA WYKONANĄ SAMODZIELNIE PRACĘ Z ZAKRESU CHEMII CZYSTEJ LUB CHEMII STOSOWANEJ.

Kandydaci, ubiegający się o nagrodę, wnoszą podania i prace bezpośrednio do Sądu Konkursowego pod adresem przewodniczącego Sądu, dziekana Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej. Kandydaci muszą być obywatelami polskimi. Do nagrody mogą być przedstawione prace lub cykle prac, drukowane w języku polskim w ostatnim pięcioleciu lub jeszcze nie drukowane. Wszystkie prace muszą być przedstawione w trzech egzemplarzach. Prace przedstawione na konkurs winny być zaopatrzone w życiorys autora oraz w zaświadczenie kierownika zakładu, w którym praca była wykonana. Nie mogą być zgłaszane prace już raz gdziekolwiek nagrodzone. Sąd Konkursowy może podzielić sumę na dwie lub większą liczbę nagród.

Termin zgłaszania prac i składania egzemplarzy upływa dnia 28 lutego 1938 r. o g. 12.

Warszawa, dnia 30 listopada 1937 r.

**Dziekan Wydziału Chemicznego
Politechniki Warszawskiej**
T. Wojno.

Sąd konkursowy Fundacji Stypendialnej

IM.

S. A. „RADOCHA”

na posiedzeniu w dniu 16 lutego 1938 r., po rozpatrzeniu prac nadesłanych na II Konkurs Fundacji, przyznał:

p. **Pietrzykowskiemu Tadeuszowi**

nagrodę w sumie zł 2 000.— za pracę pt. „O szybkości saturacji roztworów alkalicznych dwutlenkiem węgla”,

p. **Weychertowi Stefanowi**

nagrodę w sumie 1 500.— zł za pracę pt. „Otrzymywanie cementu i SO_2 z gipsu”,

p. **Tucholskiemu Tadeuszowi**

nagrodę w sumie zł 1 000.— za pracę pt. „Analiza termiczna pikrynianów”,

p. **Jerzmanowskiej-Sienkiewiczowej Zofii**

nagrodę w sumie 750.— zł za prace pt. „O kondensacji estrów kwasów nienasyconych z mocznikiem” i „O nowym przypadku powstawania pochodnych hydantoiny”,

p. **Sawlewiczowi Józefowi**

nagrodę w sumie 750.— zł za pracę pt. „O nowej pochodnej tiofenu”,

p. **Krzyżańskiemu Sewerynowi**

nagrodę w sumie 500.— zł za pracę pt. „O żelazinach potasu”,

p. **Limanowskiemu Władysławowi**

nagrodę w sumie 500.— zł za pracę pt. „O katalitycznym rozkładzie wody utlenionej jonami żelazowymi” i „Kinetyka reakcji nadmanganianu potasu z wodą utlenioną w roztworach kwaśnych”,

p. **Majewskiemu Franciszkowi**

nagrodę w sumie 400.— zł za pracę pt. „Synteza organicznych związków fosforowych w roślinie”, oraz dwie nagrody po 300.— zł każda

p. **Hackłowi Juliuszowi**

za pracę pt. „Analiza termiczna układów dwuskładnikowych zawierających nitroglicerynę” i „Badania nad własnościami dwóch odmian nitrogliceryny”,

p. **Piekarze Brunonowi**

za pracę pt. „O anomalnym zachowaniu się stałej dielektrycznej niektórych kwasów organicznych w okolicy punktu krzepnięcia”.

Przewodniczący Sądu Konkursowego
Dziekan Wydziału Chemicznego
Politechniki Warszawskiej

(—) T. Wojno.

Warszawa, dnia 17 lutego 1938 r.

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 — w perełkach, tabliczkach i proszku najwyższej jakości.

Kleje kostne — specjalne do robót malarskich, tekstylnych i kartonazowych.

Klej skórny — w perełkach, tabliczkach i proszku najwyższej jakości.

Klej skórny bursztynowy.

Elasticol — specjalny klej do fabrykacji gumy.

Tucol — specjalny wodoodporny klej do fornierowania w prasach hydraulicznych na gorąco.

Klej do pasów.

Żelatyny techniczne — w najwyższych gatunkach.

Spumol — środek przeciwko pienieniu się kleju.

Gliceryna — farmaceutyczna, destylowana i dynamitowa.

Oleina — we wszystkich gatunkach.

Acidum oleicum redestillatum.

Stearyna.

Steracid — do mieszanek gumowych.

Stearyna kosmetyczna.

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

Olej kopytkowy. Olej kostny.

Mączki kostne nawozowe (odklejona, bębnowa, łamaczowa).

ODZNACZENIA:

Dyplom honorowy Ministerstwa Przemysłu i Handlu na Wystawie Sanitarно-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 r. 1929.

OD REDAKCJI

Na posiedzeniu Zarządu Głównego Polskiego Towarzystwa Chemicznego, odbytym w dniu 24 stycznia 1938 r. wraz z Delegatami Oddziałów, w sprawie Roczników Chemii zapadły uchwały, których treść poniżej podajemy:

1) Tytuł czasopisma: Roczniki Chemii, podtytuł łaciński *Annales Societatis Chimicae Polonorum*, umieszczony na okładce zeszytów pod tytułem w nawiasach.

2) Termin wychodzenia: Roczniki Chemii są zasadniczo miesięcznikiem, jednak Redaktorowi przysługuje prawo, w razie uzasadnionej potrzeby, łączenia zeszytów.

3) Treść Roczników Chemii stanowią:

A) Artykuły naukowe oryginalne ze streszczeniem w języku obcym; streszczenia będą umieszczane po tekście polskim i mogą być trochę dłuższe niż dotychczas. Artykuły będą posiadały pod tytułem polskim tytuł w tym języku, w jakim jest streszczenie. Obok tego tytułu będzie podawana strona, na której znajduje się streszczenie. Tablice i rysunki będą miały jak dotychczas opisy i napisy w językach polskim i obcym.

B) Komunikaty tymczasowe. Będą one publikowane w numerze bieżącym poza kolejnością wynikającą z terminu nadesłania, drukowane po polsku i jednym z języków obcych. Odbitki z tych komunikatów będą autorom wydawane bezzwłocznie, w okładkach z dwoma tytułami: polskim i obcym.

C) Skrót-y-autoreferaty prac naukowych, publikowanych przez polskich chemików w innych czasopismach w językach obcych.

D) Odczyty, np. ze zjazdów i z cyklów dorocznych organizowanych przez Polskie Towarzystwo Chemiczne. Zarząd Polskiego Tow. Chemicznego będzie zapraszał prelegentów w porozumieniu z Redaktorem Roczników Chemii.

E) Życiorysy, nekrologi, bibliografia prac chemicznych.

4) Regulamin druku prac:

A) Roczniki Chemii publikują prace oryginalne: członków Pol. Tow. Chem., wspólne autorów, z których jeden jest członkiem Towarzystwa; prace nagrodzone i odznaczone przez Instytucje (Fundacje), które są członkami Towarzystwa; odczyty, wygłaszane przez prelegentów zaproszonych przez Zarząd Pol. Tow. Chem. Redakcja bezzwłocznie zawiadamia autorów o otrzymaniu nadesłanych przez nich maszynopisów. Autorzy zamieszkali poza Warszawą dołączają do maszynopisu swej pracy jego odpis.

B) Długość artykułów jest ograniczona do 8 stron druku, nie wliczając jednak streszczenia w języku obcym. W razie przekroczenia tej normy, autorzy będą proszeni o częściowe (w 60%) pokrycie kosztów

nadliczbowych stron druku przez wpłacenie na druk każdej z nich zł 8.—. Starania autorów o zwolnienie od tej opłaty będą w wyjątkowych razach uwzględniane przez Prezydium Zarządu Towarzystwa. Rachunki za druk nadliczbowych stron tekstu oraz nadliczbowych rysunków (w dawnym zakresie) wystawia Skarbnik Zarządu Tow.

C) Prace doktorskie mogą być publikowane w Rocznikach Chemii, ale z pominięciem wstępu i części historycznej, zawierających opis i krytykę prac, które poprzednio na ten temat się ukazały. Doktoranci wpłacają za nadliczbowe strony druku (może ich być 12—16) koszty związane z ich publikowaniem w pełnym wymiarze; wpłatę tę należy skutecznie przed odebraniem odbitek pracy doktorskiej.

D) Prace oryginalne drukowane w Rocznikach Chemii po polsku, mogą być przez autorów ogłoszone w językach obcych w kraju lub za granicą.

E) Redaktor odpowiada za układ tekstu, pisownię i słownictwo prac ogłaszanych w Rocznikach Chemii. Korekta autorska sankcjonuje tekst i formę artykułu w sposób ostateczny i winna być przez autora podpisana. Za większe zmiany w korekcie liczone będą opłaty według cennika drukarni.

F) Rysunki będą przyjmowane na warunkach dotychczasowych; również na warunkach dotychczasowych będą wydawane odbitki.

Regulamin druku prac w Rocznikach ukazuje się w każdym z zeszytów na trzeciej stronie okładki.

Na posiedzeniu Zarządu Głównego Polskiego Towarzystwa Chemicznego, odbytym w dniu 24 stycznia 1938 r. wraz z Delegatami Oddziałów, został wybrany ponownie na Redaktora Roczników Chemii na trzecieletnie 1938—1940 prof. dr Tadeusz Miłobędzki.

Komitet Redakcyjny został jednomyślnie powołany w dotychczasowym składzie na posiedzeniu Zarządu Głównego Pol. Tow. Chem. dn. 17 marca br.

Na Sekretarza Redakcji na miejsce ustępującego z powodu objęcia innych obowiązków inż. Stanisława Żeromskiego, zaproszony został docent Politechniki Warsz. dr Edward Józefowicz.

Komitet Redakcyjny i Redaktor wyrażają inż. S. Żeromskiemu serdeczne podziękowanie za dotychczasową pożyteczną i nieraz bezinteresowną pracę w Redakcji Roczników Chemii.

Opóźnienie ukazania się bieżącego zeszytu Roczników Chemii i złączenie w jeden zesz. 1 i 2 zostały spowodowane powyższymi reformami wydawnictwa, a następnie brakiem dostatecznej ilości materiału do opublikowania w związku ze zbliżającymi się zjazdami w Rzymie i Wilnie.

Badania nad barwnikiem czerwonych buraków (*Beta vulgaris* L). I*).

Studien über den Farbstoff der roten Rübe. I.

(Zusammenfassung s. S. 8).

(Otrzymano 20. XII 1937 r.).

Nietrwałość barwnika czerwonych buraków — betaniny — nie pozwalała na zastosowanie do jego wyodrębniania ogólnych metod wyciągania z materiału roślinnego i oczyszczania antocyjanów, a wymagała opracowania specjalnej techniki. Metoda podana przez *Willstättera* i *Schudela* w 1918 r.¹⁾ polega zasadniczo na ekstrakcji barwnika z wodnego roztworu mieszaniną rozpuszczalników organicznych, np. alkoholu amyłowego i acetofenonu, zawierającą kwas dwuchloro-, wzg. dwubromo-pikrynowy. Znaczną trudność przedstawiała hydroliza antocyjanu, ulega on bowiem rozpadowi podczas gotowania w roztworach wodnych. Hydrolizując antocyjan etanolem roztworem chlorowodoru badacze niemieccy otrzymali etylowaną betanidynę. Stwierdzili oni, że, w odróżnieniu od dotychczas znanych antocyjanów, zarówno glukozyd, jak i aglukon zawierają azot, jednakże wyniki przez nich osiągnięte nie wystarczyły do zaproponowania wzoru barwnika.

Od roku 1932 w pracowni *Robinsona*²⁾ opracowano metody otrzymywania syntetycznych soli amino-flawyliowych, aby tą drogą zbliżyć się do poznania budowy antocyjanu naturalnego. Zsyntetyzowano szereg soli, zawierających w położeniu 4' grupę NH_2 wolną lub podstawioną, i stwierdzono, że własności ich są podobne do cech charakterystycznych barwnika buraków, jednakże modelu produktu naturalnego nie udało się dotychczas skonstruować.

Ostatnio *A. D. Ainley* i *R. Robinson* zastosowali nową, bardzo ciekawą metodę wyodrębniania barwnika buraków³⁾, polegającą na hydrolizie enzymatycznej glukozydu, a następnie ekstrakcji aglukonu alkoholem amyłowym. Wyodrębnionej w ten sposób bezpostaciowej, czerwono zabarwionej antocyjanidynie, wolnej od grup alkoksylowych, przypisali badacze angielscy wzór sumaryczny $\text{C}_{20}\text{H}_{19-23}\text{O}_7\text{N}_2\text{Cl}$. Stwierdzili również, że pod wpływem działania metanolowego roztworu chlorowodoru na chlorek betanidyny powstaje produkt, zawierający dwie grupy metoksyłowe i wyrazili przypuszczenie, że jedną grupą zmetylowaną jest karbo-

*) Praca referowana w dn. 10 lutego 1938 r. na posiedzeniu Wydz. III Tow. Nauk. Warsz.

ksyl, drugą prawdopodobnie grupa fenolowa. Zestawiając wyniki swych badań A. D. Ainley i R. Robinson przyjęli hipotezę, że chlorek betanidyny posiada rdzeń pięciohydroksyflawylowy z przyłączoną doń ornityną.

W pracy swej, rozpoczętej przed dwoma laty, zastosowałam do badania barwnika buraków metodę, używaną przeze mnie z dobrymi wynikami do wyodrębniania innych antocyjanów⁴⁾, mianowicie wytworzenie ich soli ołowiawej. Wbrew temu, co podaje Schudel, dodanie octanu ołowiu do wodnego roztworu barwnika powoduje wytworzenie się fioletowo zabarwionej, nierozpuszczalnej w wodzie soli ołowiawej; w ten sposób można uwolnić antocyjan od znacznej ilości domieszek. Sól ołowiawą rozkładałam w zwykły sposób metanolowym roztworem chlorowodoru. Działając na otrzymany produkt bezwodnym etanolem wyosobiłam dwa glukozydy: jeden fioletowy, rozpuszczalny w etanolu, drugi — czerwony, nierozpuszczalny. Oba barwniki zawierały 3—5% grup OCH_3 ; na zasadzie analiz produktów przemiany pod wpływem działania ługu stwierdziłam, że właściwe antocyjany grup alkoksylowych nie posiadają, metylowanie jest procesem wtórnym, zachodzącym w warunkach wyodrębniania. To samo zaobserwowali I. R. Price i R. Robinson wyciągając metanolowym roztworem chlorowodoru barwnik kwiatów *Bougainvillea Glabra*⁵⁾, należący również do grupy antocyjanów, zawierających azot. Dłuższe działanie metanolowego roztworu chlorowodoru zwiększa ilość grup OCH_3 , przy czym barwnik I — fioletowy przyjmuje odcień bardziej niebieski, natomiast II — czerwony — brunatnieje. Przeprowadziłam równoległe badania nad produktami odbudowy obu antocyjanów, nie udało mi się jednak dotąd stwierdzić, czy są to dwa różne związki, czy też, co jest bardziej prawdopodobne, barwnik czerwony jest produktem przemiany fioletowego. Jest rzeczą charakterystyczną, że z mieszaniny glukozydów można wyodrębnić oba antocyjany bądź to działaniem etanolu, bądź też wytrącając je z metanolowego roztworu różnymi ilościami eteru; aglukony różnią się od siebie barwą roztworów, lecz nie udało mi się dotychczas rozdzielić ich mieszaniny.

Oba glukozydy zawierały 1—3% popiołu, zawartość zaś azotu wahała się dla I od 5.1% do 7.0%, dla II od 5.4% do 6.3% i była wyższa, niż to wynikało z badań aglukonów. Zgadza się to z danymi, otrzymanymi przez Schudela¹⁾, i wskazuje, że przyczyną nie jest, jak przypuszczali badacze angielscy²⁾, zanieczyszczenie substancją azotową podczas przeróbki, lecz że cały azot związany jest konstytucyjnie, przy czym część jego wchodzi w skład antocyjanidyny, natomiast część związana słabiej ulega odszczepieniu podczas hydrolizy.

Z wyżej wymienionych powodów nie badałam glukozydów, lecz przeprowadzałam je w aglukony działaniem metanolowego roztworu chlorowodoru. Metylowane antocyjanidyny tworzą dość trudno rozpuszczalne w wodzie fioletowo-zabarwione pikryniany, które mogą lepiej służyć do wyodrębniania barwnika z roztworów, niż ekstrakcja za pomocą alkoholu

amylowego, tym bardziej, że pozwalają na otrzymanie produktów, nie zawierających popiołu. Otrzymane aglukony posiadają dwie grupy metoksyłowe i mają zabarwienie wyraźnie fioletowe. Wyodrębniałam związki w atmosferze powietrza: produkty nie zmieniają się, jeżeli reakcje, zwłaszcza w roztworach wodnych, przeprowadzać dość szybko.

Pod wpływem działania 2n NaOH zarówno glukozydy, jak i aglukony ulegają zmianie; kwas siarkowy wytrąca z alkalicznego środowiska siarczany związków, nie posiadających charakteru barwników antocyjanowych i zawierających ślady grup metoksyłowych. Działaniem metanolewego roztworu chlorowodoru otrzymałam z aglukonów fioletowo-brunatno zabarwione chlorowodorki metylowanych produktów, rozpuszczalne w metanolu i rozcieńczonym kwasie solnym z zabarwieniem pomarańczowoczerwonym. Zawartość grup OCH_3 była prawie taka sama, jak w antocyjanidynach, należy przeto przyjąć, że obie grupy metoksyłowe mają charakter estrowy, a co za tym idzie barwniki zawierają dwie grupy o charakterze wybitnie kwasowym.

Wyniki analiz zarówno chlorków metylowanych aglukonów, jak i chlorowodorków metylowanych produktów ich przemiany pod wpływem ługu są prawie identyczne dla wszystkich czterech związków. Ustalenie wzoru sumarycznego substancji jest jednak dość trudne ze względu na zbyt wielką liczbę niewiadomych; mamy tu do czynienia: 1) z za małą zawartością chloru zarówno w chlorkach, jak i chlorowodorkach (spotykana zresztą dość często wśród antocyjanów), 2) z trudnością wysuszenia związków, które prócz wody tracą częściowo i grupę metoksyłową — wzrasta wtedy procentowa zawartość węgla w produkcie, co nasuwa przypuszczenie, że odszczepieniu ulega nie $-\text{CH}_3$, a jakaś większa grupa. Nie mogą dać również pożądaných wyników analizy produktów niesuszonych, gdyż jako ciała bezpostaciowe zawierają one oprócz wody krystalizacyjnej wodę higroskopijną w ilości zależnej od stanu wilgotności powietrza.

Zawartość azotu w otrzymanych przeze mnie preparatach jest o 0,6—0,7% większa, niż w produkcie, opisanym przez badaczy angielskich. Porównanie wyników obu prac natrafia na trudności, a wobec zastosowania odrębnych metod wyodrębniania materiału badawczego jest rzeczą bardzo prawdopodobną, że przedmiotem studiów były różne produkty odbudowy właściwej substancji barwnej. Wskazuje na to np. mniejsza zawartość wodoru w opisanych niżej związkach metylowanych, niż w produkcie Ainley'a i Robinsona, nie zawierającym grup metoksyłowych.

Większa zawartość azotu w aglukonach wobec dużej zawartości w glukozydach może nasuwać przypuszczenie domieszki produktu posiadającego jeszcze azot luźniej związany. Jednakże fakt otrzymywania aglukonu, zawierającego 6,9—7,0% azotu, zarówno z glukozydu o zawartości azotu równej 7,0%, jak i 5,4% wskazuje na to, że przypuszczenie powyższe prawdopodobnie nie jest słuszne.

Produktów dalej posuniętej odbudowy nie udało mi się dotychczas otrzymać, stwierdziłam tylko, tak jak i badacze angielscy, że w skład barwnika nie wchodzi floroglucyna. Zgodnie z wynikiem, otrzymanym przez Schudela, podczas hydrolizy glukozydów kwasem w środowisku wodnym otrzymałam 24—26% glukozy, co wskazuje na monoglukozydowy charakter antocyjanów.

Nie stwierdziłam obecności pierwszorzędowej grupy aminowej alifatycznej — $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COOH} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array} \right]$ zarówno w aglukonach, jak i w glukozydach. Jest rzeczą bardzo prawdopodobną, że w skład właściwych barwników wchodzi jakiś aminokwas, o stosunkowo niskim ciężarze cząsteczkowym, związany za pomocą grupy NH_2 .

W wyniku dotychczasowych badań, opierając się na wyżej podanych faktach należy przyjąć, że związki wyodrębnione przeze mnie mają mniejszą cząsteczkę, niż produkt, otrzymany przez badaczy angielskich, zawierają (również) dwa atomy azotu, prawdopodobnie dwie grupy hydroksylowe, dwie grupy kwasowe, zmetylowane podczas przeróbki, natomiast nie posiadają alifatycznej grupy aminowej.

Do ogłoszenia wyników tej niezakończonyj jeszcze pracy skłoniło mnie ukazanie się publikacji wymienionych wyżej uczonych angielskich.

Prowadzone w dalszym ciągu badania, zmierzające do otrzymania produktów odbudowy, pozwolą może na wyciągnięcie dalszych wniosków i ustalenie zależności między czterema aglukonowymi związkami.

Część doświadczalna.

1. *Wyodrębnianie i rozdzielanie barwników.* 500 g wysuszonych i zmieszanych buraków zalałam 2 litrami metanolu, zawierającego 2% HCl, i pozostawiłam często mieszając w ciągu 3 godzin. Następnie odsączyłam wiśniowo zabarwiony roztwór, przemyłam buraki 1 litrem metanolu, zawierającego 1% HCl i wytrącałam z połączonych przesączów barwniki dwukrotną ilością eteru. Po upływie godziny odlałam eter przez dekantację, pozostałość zalałam 500 cm³ metanolu i osadziłam w przesączu barwniki ponownie eterem. Wytrąconą ciemno-czerwoną, gęstą masę rozpuściłam w 300 cm³ wody i w zwykły sposób przeprowadziłam antocyjany w sól ołowiawą, zbierając pierwszą frakcję, posiadającą zabarwienie fioletowe. Działaniem metanolowego roztworu chlorowodoru przeprowadziłam barwniki w chlorki i wytrącałam je eterem. Wydajność 2.6 — 3.5 g z 1 kg suszu. Zawartość grup metoksylowych w mieszaninie wynosiła 3.2 — 3.8%.

W celu rozdzielania antocyjanów dobrze sproszkowaną mieszaninę zalałam bezwodnym etanolem w ilości 10 cm³ na 1 g barwników, wytrząsałam w ciągu 3 godzin, odsączyłam fioletowo-zabarwiony roztwór, a pozostały osad przemyłam kilkakrotnie etanolem. Barwnik, rozpu-

szczalny w etanolu, czyli barwnik I wytrąciłam bezwodnym eterem w postaci ciemno-fioletowo zabarwionego osadu, nie zmieniającego barwy podczas przechowywania i suszenia. Pozostały na sączku barwnik II o zabarwieniu fioletowo-czerwonym rozpuściłam na zimno w metanolu, odsączyłam od niewielkiej ilości brunatnego, trudniej rozpuszczalnego produktu i wytrąciłam eterem. Wydajność obu antocyjanów była różna, przeważał jednak zwykle barwnik I.

II. *Własności i wynik analiz barwników. Przemiana pod wpływem 2n NaOH.* Oba związki są łatwo rozpuszczalne w metanolu, wodzie i rozcieńczonym kwasie solnym, dając roztwory dość trwałe na zimno; odbarwiają się one dopiero po upływie kilku dni. W stężonym kwasie następuje szybko rozpad, zwłaszcza po ogrzaniu. Roztwory barwnika I mają zabarwienie fioletowe, lub fioletowo-czerwone, barwnika II — czerwone. Z octanem i węglanem sodu przyjmują odcień bardziej fioletowy. Oba produkty nie wytwarzają nierozpuszczalnych w wodzie pikrynianów. Sól ołowiawa jest trwała, jednakże kilkakrotne rozpuszczenie barwnika w rozc. kw. solnym i wytrącenie w postaci soli Pb nie prowadzi do oczyszczenia, a powoduje rozpad — powstają produkty brunatne, trudno rozpuszczalne w wodzie i metanolu. Oba barwniki zawierały do 3,0% popiołu. Wyniki oznaczeń N i OCH_3 były następujące:

barwnik I: N = 5,2% — 7,2%; OCH_3 = 3,6% — 3,8%;

barwnik II: N = 5,4% — 6,3%; OCH_3 = 4,6% — 5,2%;

Podczas stania roztworów barwników w metanolu, zawierającym nieco HCl, następuje zmiana barwy antocyjanu I na bardziej fioletową, antocyjanu II na brunatną. Zawartość grup OCH_3 w obu związkach wzrasta do 8,0%, natomiast zmniejsza się zawartość chloru. Parami eteru z metanolowego roztworu wytrąca się tylko barwnik II, I wymaga większej ilości tego odczynnika. Oba metylowane produkty są nietrwałe: roztwory ich, zwłaszcza rozcieńczone, szybko brunatnieją w powietrzu.

Równolegle przeprowadziłam przemianę antocyjanów pod wpływem działania ługu i w obu przypadkach otrzymałam te same wyniki. 1 g barwnika rozpuściłam w 10 cm^3 2n NaOH : powstał roztwór o zabarwieniu pomarańczowo-brunatnym. Po upływie 3 godzin wytrąciłam przez zakwaszenie kwasem siarkowym siarczan produktu, nie wykazującego charakterystycznych reakcji antocyjanów. Zawartość grup OCH_3 wahała się w granicach 0,8% — 1,2%. Działaniem na siarczany metanolowego roztworu chlorowodoru na zimno otrzymałam chlorowodorki o zabarwieniu pomarańczowo-brunatnym, z zawartością grup OCH_3 6,4% — 8,6%. Rozpuszczają się one w metanolu z zabarwieniem pomarańczowo-czerwonym, w wodzie — z zabarwieniem żółtym.

III. *Hydroliza glukozydów metanolowym roztworem HCl.* Metylowane antocyjanidyny. Hydrolizę obu barwników przeprowadziłam w identyczny sposób. 1 g glukozydu gotowałam w ciągu godziny z 40 cm^3 metanolu,

zawierającego 10% HCl. Już po kilkunastu minutach następuje zmiana barwy związku I na ciemno-fioletową, II — fioletowo-czerwoną. Odparowałam metanol w próżni, pozostałość zalałam 50 cm³ wody, odsączyłam niewielką ilość brunatnego, nierozpuszczalnego produktu i natychmiast wytrąciłam z roztworu aglukon w postaci ciemno-fioletowo zabarwionego pikrynianu. Wydajność 0,7 g. Działaniem metanolowego roztworu chlorowodoru otrzymałam chlorek antocyjanidyny i wytrąciłam go przez wkroplenie do 10-krotnej objętości bezwodnego eteru w postaci produktu, nie zawierającego popiołu. W obu przypadkach roztwór metanol — eter miał zabarwienie ciemno-ametystowe, znikające po upływie 2—3 dni. Osad aglukonu I wykazywał barwę ciemno-fioletową, aglukonu II brudno-fioletową; obydwa przyjmowały odcień bardziej czerwony podczas przechowywania i suszenia.

Wyniki analiz: *)

I. Metylowany aglukon I:

- a) suszony w eksykatorze nad CaCl₂ : OCH₃ = 14,2%.
- b) suszony nad P₂O₅ (100°, 20 mm) : strata na wadze = 10,5% — 11,2%; C = 55,16%; H = 4,48%; N = 6,90%; Cl = 5,18%; OCH₃ = 13,6%.
- c) suszony nad P₂O₅ (105°, 12 mm) : strata na wadze = 11,6% — 12,3%; C = 55,99%; H = 4,67%; OCH₃ = 13,0%.

II. Metylowany aglukon II:

- a) suszony w eksykatorze nad CaCl₂ : OCH₃ = 13,6%.
- b) suszony nad P₂O₅ (100°, 20 mm) : strata na wadze = 10,2% — 10,6%; C = 54,88%; H = 4,95%; N = 7,03%; Cl = 5,16%; OCH₃ = 13,0%.
- c) suszony nad P₂O₅ (105°, 12 mm) : strata na wadze = 10,9% — 11,5%; C = 55,74%; H = 4,74%; OCH₃ = 12,6%.

Aglukon I rozpuszcza się łatwo w metanolu i etanolu z zabarwieniem fioletowo-czerwonym, podobnym do barwy nadmanganianu potasu. Roztwory w wodzie i kwasie solnym mają zabarwienie wiśniowe. Aglukon II posiada wszystkie własności związku I, tylko zabarwienie jego roztworów alkoholowych i wodnych nie ma odcienia czysto fioletowego. Pikryniany wyglądem nie różnią się od siebie. Z ługami powstaje zabarwienie żółte lub brunatno-czerwone, zależnie od stężenia barwnika. Roztwory w alkoholu amylovym mają zabarwienie fioletowe.

IV. Działanie 2n NaOH na metylowane antocyjanidyny. Reakcję tę przeprowadziłam w identyczny sposób dla obu aglukonów. 1 g barwnika rozpuściłam w 10 cm³ 2n NaOH. Po upływie 3 godzin zakwasiłam roztwór rozc. kwasem siarkowym i wytrąciłam produkt w postaci ciemnobrunatno zabarwionego siarczanu. Wydajność 0,6 g. Zawartość grup OCH₃ 1,3%—2,0%. W celu otrzymania chlorowodoru i ponownego zmetylowania rozpuściłam siarczan w metanolu, zawierającym 10% HCl, i goto-

*) Analizy wykonane zostały metodami półmikroanalizy. Panu dr. J. Świdorskiemu serdecznie dziękuję za wykonanie oznaczeń C i H wszystkich opisanych związków.

wałam w ciągu 45 min. Pomarańczowo-czerwony roztwór zmienił zabarwienie na brudnofioletowe. Przez wkroplenie do bezwodnego eteru otrzymałam brudnofioletowo zabarwione bezpostaciowe chlorowodorki, brunatniejące podczas przechowywania i suszenia.

Wyniki analiz:

I. Produkt przemiany aglukonu I:

- a) suszony w eksykatorze nad $\text{CaCl}_2 \cdot \text{OCH}_3 = 12,5\%$.
- b) suszony nad P_2O_5 (100°, 20 mm) : strata na wadze 10,6%; C = 54,89%; H = 4,42%; N = 7,20%; Cl = 5,26%; $\text{OCH}_3 = 11,6\%$.

II. Produkt przemiany aglukonu II:

- a) suszony w eksykatorze nad $\text{CaCl}_2 \cdot \text{OCH}_3 = 12,2\%$.
- b) suszony nad P_2O_5 (105°, 12 mm) : strata na wadze 11,1%; C = 55,10%; H = 4,46%; N = 7,14%; Cl = 5,63%; $\text{OCH}_3 = 11,4\%$.
- c) suszony nad P_2O_5 (105°, 12 mm) : strata na wadze 12,3%; C = 55,81%; H = 4,43%; $\text{OCH}_3 = 10,8\%$.

Obydwa produkty nie wykazują reakcji antocyjanów. W wodzie rozpuszczają się dość trudno, z zabarwieniem pomarańczowo-żółtym, w alkoholach łatwo, z zabarwieniem czerwonym, różnym od barwy metylowanych antocyjanidyn.

Panu Profesorowi Dr W. L a m p e m u składam serdeczne podziękowanie za rady i wskazówki oraz stałe interesowanie się przebiegiem pracy.

Streszczenie.

Opracowano metodę wyodrębniania za pomocą soli ołowianej barwników czerwonych buraków. Przez hydrolizę glukozydów metanowym roztworem chlorowodoru otrzymano metylowane antocyjanidyny, zawierające w swej cząsteczce dwa atomy azotu, dwie zmetylowane podczas przeróbki grupy o charakterze kwasowym i prawdopodobnie dwie grupy hydroksylowe. Pod wpływem działania ługu na aglukony powstają związki, nie wykazujące cech charakterystycznych soli flawyliowych i wolne od grup alkoksylowych. Metylowane chlorowodorki tych związków dają wyniki analiz, bardzo zbliżone do odpowiednich danych dla antocyjanidyn, lecz różnią się zarówno barwą roztworów, jak i reakcjami.

Zakład Chemii Organicznej
U. J. P. Warszawa.

Zusammenfassung.

Es wurde eine Isolierungsmethode von Farbstoffen der roten Rübe in Form ihrer Bleisalze ausgearbeitet. Durch Kochen der Glukoside in methanolischer Salzsäure wurden methylierte Anthocyanidine erhalten, welche in ihren Molekülen zwei Stickstoffatome, zwei methylierte Gruppen von saurem Charakter und wahrscheinlich zwei Hydroxylgruppen besitzen. Behandlung der Aglukone mit Alkali führt zu methoxylfreien Produkten, die keine Anthocyanidineigenschaften aufweisen. Ihre Methylester ergeben bei der Analyse ähnliche Resultate, wie die entsprechenden Anthocyanidine, unterscheiden sich aber von diesen durch ihre Reaktionen und Farbe ihrer Lösungen.

Warschau Universität
Institut für Organische Chemie.

P R Z Y P I S Y.

- 1) G. Schudel, Dysertacja, Zürich 1918; 2) A. M. Robinson i R. Robinson, J. Chem. Soc. 1932, 1439; 1933, 25; A. D. Ainley i R. Robinson, J. Chem. Soc. 1937, 453; 3) J. Chem. Soc. 1937, 446, C. 1937 II 2183; 4) Roczniki Chem. 13, 725 (1933); 15, 491 (1935); 5) J. Chem. Soc. 1937, 149.
-

Szybkość rozpuszczania się magnezu w wodnym roztworze chlorku amonowego. II.

Über die Auflösungs geschwindigkeit des metallischen Magnesiums in wässrigen Ammoniumchlorid-Lösungen. II.

(Zusammenfassung s. S. 14).

(Otrzymano 8. I. 1938 r.).

Poprzednie badania¹⁾ wykazały, że szybkość rozpuszczania się magnezu w wodnym roztworze chlorku amonowego jest zależna od powolnej reakcji:



tj. od szybkości usuwania przez chlorek amonowy wytwarzającego się na powierzchni płytki metalicznej wodorotlenku magnezowego, a więc od szybkości dyfuzji chlorku amonowego.

Stałe szybkości reakcji, obliczone na tej podstawie, utrzymują się bardzo dobrze w poszczególnych doświadczeniach. Jednakże w miarę wzrastającego stężenia chlorku amonowego wartość stałej szybkości reakcji maleje. Szybkość więc rozpuszczania się magnezu nie wzrasta proporcjonalnie do stężenia chlorku amonowego, jakby należało oczekiwać, lecz zdąża w miarę wzrostu stężenia soli do pewnej wartości granicznej*).

Zjawisko to stara się wyjaśnić W. Heller²⁾ przyjmując, że w procesie tym decyduje o szybkości rozpuszczania się magnezu nie stężenie chlorku amonowego, lecz stężenie jonów wodorowych, powstałych przez hydrolizę chlorku amonowego.

Celem dokładnego wyjaśnienia, jaki wpływ na szybkość badanej reakcji wywiera stężenie jonów wodorowych, utrzymane w granicach, odpowiadających warunkom hydrolitycznego rozpadu chlorku amonowego, został przez nas wykonany szereg pomiarów niżej opisanych.

Warunki doświadczenia.

Szybkość reakcji rozpuszczania się magnezu w roztworze chlorku amonowego była badana metodą objętościową przez pomiar wydziela-

*) Porówn. rys. 3 w poprzednim komunikacie.

jącego się w reakcji wodoru. Aparatura, użyta do tych pomiarów, jak również i szczegóły dotyczące ich wykonania, zostały już opisane w poprzednim komunikacie¹⁾.

Chemikalia, użyte do doświadczeń, zostały nabyte od firmy E. Merck, o gwarantowanej czystości. Płytki magnezu w postaci krążków o średnicy 2,49 cm i grubości 1 mm, były wycinane z blachy firmy Kahlbaum. Analiza wagowa tego metalu, wykonana metodą Gibbsa, wykazała 99,86%, wzgl. 99,93% magnezu.

Wszystkie doświadczenia zostały wykonane ze ścisłym zachowaniem tych samych warunków celem możliwości porównania ze sobą poszczególnych pomiarów, tj. były wykonane w tej samej temperaturze 25°, z użyciem zawsze tej samej objętości 500 cm³ płynu reagującego i z tą samą intensywnością mieszania.

Stałe szybkości rozpuszczania zostały obliczone ze wzoru¹⁾:

$$k = \frac{v}{s \cdot t} \ln \frac{V_0}{V_0 - v_0} \quad (1).$$

Symbole, użyte we wzorach i tablicach, mają znaczenia następujące:

- v — objętość płynu, użytego do reakcji, wyrażona w cm³,
- V_0 — liczba cm³ wodoru w warunkach normalnych, odpowiadająca początkowej wartości NH₄Cl w tej ilości płynu, jaka była użyta do doświadczenia,
- v_0 — ilość wywianego wodoru w czasie t , wyrażona w cm³ w warunkach normalnych,
- s — powierzchnia płytki magnezowej, wyrażona w cm²,
- t — czas liczony w minutach od początku reakcji,
- n — liczba obrotów mieszadła na minutę,
- P^0_H — wykładnik wodorowy płynu przed doświadczeniem,
- P'_H — wykładnik wodorowy płynu po doświadczeniu.

Stężenie jonów wodorowych było mierzone metodą elektrometryczną z zastosowaniem elektrody wodorowej. Wodór, otrzymywany z aparatu Kippa, przechodził przez szereg zlutowanych ze sobą szklanych płuczek, zawierających kolejno roztwory: 0,1n HgCl₂, 5% KMnO₄, 5% pyrogallol w 15% roztworze NaOH, 0,1n H₂SO₄ i wreszcie wodę destylowaną. Po przejściu przez płuczki wodór z kolei przechodził przez ogrzaną do temperatury 400°—500° szklaną rurę ogniotrwałą, umieszczoną w piecu elektrycznym, napełnioną azbestem platynowanym. Po wyjściu z pieca gaz przechodził przez płuczki z wodą destylowaną i przez tzw. filtr gazowy, służący do pochłaniania cząstek stałych, porywanych ewentualnie przez wodór. Tak otrzymanym wodorem nasycano niewielkie elektrody, zawierające badany płyn, w który był zanurzony drucik platynowy pokryty czernią platynową. Elektroda kalomelowa służyła jako elektroda pomocnicza. Siła elektrobodźcza utworzonego ogniwa była mierzona metodą kompensacji za pomocą mostka obrotowego i galwanometru strunowego o czułości 10⁻⁹ amp., jako aparatu zerowego.

Celem możliwego wyeliminowania zmian stężenia jonów wodorowych w ciągu doświadczeń, w pierwszej serii pomiarów były zastosowane roztwory NH_4Cl zbuforowane przez dodanie nieznacznej ilości amoniaku. W ten sposób sporządzone zostały roztwory o różnym stężeniu chlorku amonowego i o prawie tych samych wartościach wykładnika wodorowego p_H (tablice 1 i 2).

Doświadczenia objęte tablicą 2 były wykonane dawniej zupełnie niezależnie przez mag. R. Abramowicza przy użyciu jednak tej samej aparatury i tego samego magnezu, w tych samych warunkach doświadczalnych. Zastosowane tu roztwory NH_4Cl o różnym stężeniu wykazują bliskie wartości pod względem stężenia jonów wodorowych i wartości zbliżone do otrzymanych w pierwszej serii pomiarów (tablica 1).

W drugiej serii (tablica 3) wykonane zostały analogiczne pomiary z roztworami czystego chlorku amonowego bez uprzedniego dawania amoniaku. Tutaj, jak widać z tablicy, wartości p_H ulegają dużym zmianom w porównaniu z poprzednimi doświadczeniami i to zarówno w poszczególnych doświadczeniach, jak i w zależności od zmiany stężenia chlorku amonowego.

Na rysunku 1 uwidocznione są wyniki powyższych pomiarów, wyrażające zależność stałej szybkości reakcji k od stężenia NH_4Cl . Przy czym dane tablicy 1 oznaczone są kółkami, dane tablicy 2 — trójkątami, dane tablicy 3 — punktami.

Tablica 1.

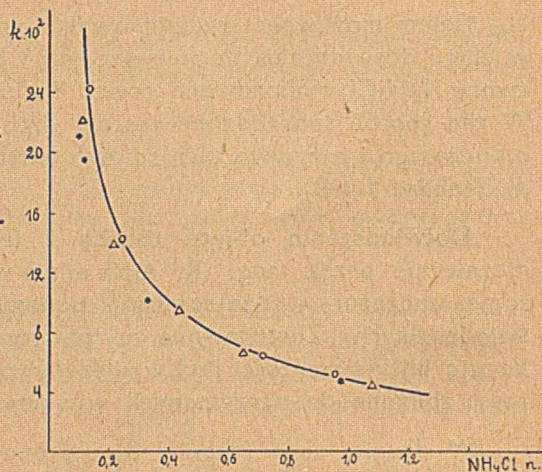
Stałe szybkości rozpuszczania się Mg w roztworach zbuforowanych ($\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$) $n = 400$, temp. 25° .

Nr	1		2		3		4	
	NH_4Cl V_0		NH_4Cl V_0		NH_4Cl V_0		NH_4Cl V_0	
	0,9488n		0,7052n		0,2466n		0,1359n	
	5319,88		3954,00		1382,61		762,00	
	$p^0_H=8,19$ $p'_H=8,27$		$p^0_H=8,21$ $p'_H=8,28$		$p^0_H=8,17$ $p'_H=8,52$		$p^0_H=8,05$ $p'_H=8,57$	
t	v_0	k	v_0	k	v_0	k	v_0	k
5	13,99	0,053866	11,94	0,062115	9,40	0,14008	8,49	0,23003
10	27,17	0,052580	24,67	0,064406	18,52	0,13858	17,43	0,23760
15	40,35	0,052150	37,15	0,064736	27,62	0,13813	25,92	0,23681
20	52,72	0,051133	49,26	0,064421	37,22	0,14011	34,41	0,23725
25			61,47	0,064428	46,53	0,14059	43,36	0,24058
30					55,48	0,14019	51,85	0,24119
35					64,34	0,13981	59,89	0,24014
		0,05195		0,06402		0,1396		0,2377

Tablica 2.

Stałe szybkości rozpuszczania się Mg
w roztworach zbuforowanych
($\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$), pomiary wykonane przez
mag. R. Abramowicza. $n = 400$
temp. 25° .

NH_4Cl	k	p^0_{H}	p'_{H}
1,0792n	0,04530	8,28	8,30
0,6475n	0,06820	8,27	8,37
0,4317n	0,0953	8,25	8,33
0,2159n	0,1398	8,22	8,37
0,1079n	0,2197	8,10	8,39



Rys. 1.

Tablica 3.

Stałe szybkości rozpuszczania się Mg w roztworach NH_4Cl

$n = 400$, temp. 25° .

Nr	5		6		7		8	
NH_4Cl V_0	0,9691n 5433,75		0,3224n 1807,98		0,10848n 608,24		0,0978n 548,36	
t	v_0	k	v_0	k	v_0	k	v_0	k
5	12,78	0,04832	—	—	—	—	—	—
10	26,45	0,05003	17,12	0,09764	—	—	—	—
15	39,24	0,04965	26,34	0,10048	17,09	0,19576	15,53	0,19675
20	52,47	0,04986	35,56	0,10201	21,95	0,18875	21,29	0,20335
25	65,27	0,04967	44,34	0,10199	28,79	0,19921	27,07	0,20793
30	—	—	53,56	0,10292	34,46	0,19967	32,84	0,21138
35	—	—	62,34	0,10295	39,32	0,19607	38,61	0,21422
40	—	—	—	—	44,54	0,19523	44,31	0,21628
45	—	—	—	—	49,94	0,19550	50,25	0,21929
50	—	—	—	—	55,52	0,19658	56,18	0,22198
	0,0495		0,1013		0,1958		0,2114	

Dyskusja wyników.

Jak widać z tablic, wartości stałych szybkości k rozpuszczania się magnezu utrzymują się bardzo dobrze w poszczególnych doświadczeniach. Doświadczenia dają się przy tym dobrze reprodukować. Wartości stałych, otrzymane w dwóch seriach pomiarów, przeprowadzonych niezależnie od

siebie (tablice 1 i 2) leżą dokładnie na tej samej krzywej (rys. 1). Podobnie i wartości stałych, otrzymanych w trzeciej serii pomiarów (tablica 3) w płynach niezbuforowanych, zbliżają się, jak widać z rysunku, do wartości poprzednich serii.

Z powyższych doświadczeń wynika, że wartości stałych szybkości rozpuszczania się magnezu zmieniają się jednakowo ze zmianą stężenia chlorku amonowego, zarówno w roztworach czystego NH_4Cl , jak również w roztworach zbuforowanych tej soli. Mianowicie w jednym i drugim przypadku stałe szybkości maleją w miarę wzrostu stężenia NH_4Cl .

W przypadku roztworów zbuforowanych (tablice 1 i 2) stężenie jonów wodorowych ulega nieznacznym zmianom w biegu doświadczenia pomimo wydzielania się amoniaku w myśl reakcji III, a wartość p_H ulega małym wahaniom zarówno w poszczególnych doświadczeniach, jak i w całej serii tych pomiarów.

W doświadczeniach, wykonanych w roztworach niezbuforowanych (tablica 3), stężenie jonów wodorowych ulega dużym zmianom w biegu doświadczeń, jak np. w doświadczeniu 7, gdzie wartość p_H zmienia się w granicach 5,77 do 8,38. Pomimo to stała szybkości utrzymuje się dobrze w przebiegu całego doświadczenia, co nie mogłoby zachodzić, gdyby stężenie jonów wodorowych odgrywało istotną rolę w badanym procesie. Widzimy więc, że zarówno w roztworach czystego chlorku amonowego, jak również w roztworach zbuforowanych tej soli utrzymuje się ten sam charakter procesu rozpuszczania się magnezu, a stałe szybkości reakcji w obu razach są do siebie zbliżone.

Na podstawie powyższych danych należy stwierdzić, że w procesie rozpuszczania się magnezu w roztworach chlorku amonowego stężenie jonów wodorowych, w granicach odpowiadających słabej hydrolizie chlorku amonowego, nie ma istotnego znaczenia, a szybkość rozpuszczania się magnezu jest w tych warunkach niezależna od stężenia jonów wodorowych.

Do podobnych wyników doszli również M. Kilpatrick i J. H. Rushton³⁾ w swej pracy nad szybkością rozpuszczania się magnezu w kwasach. Stwierdzili oni, że przy stężeniu jonów wodorowych poniżej 1.10^{-5} reakcja magnezu z tymi jonami jest znikoma, a szybkość rozpuszczania się magnezu jest niezależna od stężenia jonów wodorowych. Przyopuszczenie więc, że w procesie tym decyduje o szybkości reakcji nie stężenie NH_4Cl , lecz stężenie jonów wodorowych, nie znajduje uzasadnienia na drodze doświadczalnej. Ciż sami autorowie³⁾ stwierdzili również, że w przypadku działania na magnez słabych kwasów, jak kwas octowy, w temperaturze 25° , przy stężeniu jonów wodorowych około 1.10^{-5} , szybkość reakcji jest niezależna od stężenia tych jonów, lecz jest proporcjonalna do stężenia niezdysoncjowanych cząsteczek kwasu.

W badanym przez nas przypadku rozpuszczania się magnezu w wodnych roztworach chlorku amonowego, którego rozkład hydrolytyczny jest bardzo słaby, a stężenie jonów wodorowych nie przekracza wartości $1 \cdot 10^{-5}$, proces rozpuszczania się magnezu polega na reakcji z wodą. Jakkolwiek szybkość rozkładu wody przez magnez w temperaturze pokojowej jest bardzo mała, to jednak, jak to już zostało niejednokrotnie stwierdzone⁴⁾, obecność soli wpływa bardzo znacznie na przyspieszenie tej reakcji. Według pomiarów B. F. O r m o n t a⁵⁾ szybkość rozpuszczania się magnezu w dwunormalnych roztworach soli amonowych zbliża się do szybkości rozpuszczania się tego metalu w 0,1n kwasie solnym.

Na czym polega katalityczny wpływ soli na szybkość tego procesu, dotychczas nie zostało wyjaśnione. Jedno jest niewątpliwe, że proces rozkładu wody przez magnez, w obecności chlorku amonowego, jest zjawiskiem złożonym, co już zostało poprzednio stwierdzone¹⁾. Trzeba bowiem uwzględnić, że obok zasadniczego procesu rozkładu wody przez magnez katalizowanego przez NH_4Cl , zachodzi tu zjawisko powstawania wodorotlenku magnezowego, który, jako trudno rozpuszczalny, pokrywa powierzchnię metalu, hamując dalszy proces rozkładu wody. Obecny w roztworze chlorek amonowy usuwa ów nalot w myśl reakcji III. Usuwanie to zaś jest tym skuteczniejsze, im większe jest stężenie chlorku amonowego. Przy małych stężeniach tej soli usuwanie powstającego na płycie wodorotlenku magnezu jest powolne i należy przypuszczać, że nalot ten wytwarza się w grubszej warstwie, niż wobec stężonych roztworów chlorku amonowego. Jak już wykazano poprzednio¹⁾, w roztworach o stężeniu poniżej 0,046n NH_4Cl płytka magnezu pokrywa się już widocznym nalotem, a proces rozpuszczania się magnezu zostaje zahamowany. Te dwa procesy, a mianowicie rozkład wody przez magnez i powstawanie nalotu wodorotlenku magnezu na płycie z jednej strony, a proces zmywania tego nalotu przez chlorek amonowy — z drugiej, są ze sobą związane i podczas rozważania ogólnego mechanizmu rozpuszczania się magnezu oba te procesy muszą być brane pod uwagę.

Wilno.

Zakład Chemii Fizycznej
Uniwersytetu.

Zusammenfassung.

Die Auflösungs geschwindigkeit des Magnesiums in wässrigen NH_4Cl -Lösungen und in Pufferlösungen von NH_4Cl mit NH_3OH , bei verschiedenen Konzentrationen des Salzes, ist untersucht worden.

Es wurde insbesondere der Einfluss der Konzentration der Wasserstoffionen (im Gebiet zwischen $p_H = 8.6$ und $p_H = 5$) auf die Geschwindigkeitskonstante in Betracht genommen.

Es ist festgestellt worden, dass die Lösungsgeschwindigkeit des Magnesiums von der Konzentration der Wasserstoffionen, welche bei der Hydrolyse des Ammoniumchlorids entstehen, unabhängig ist.

Wilno.

Physikalisch-Chemisches
Institut der Universität.

PRZYPISY.

1) E. Bekier i B. Zabłocki, Roczniki Chem, **10**, 314 (1930); 2) W. Heller, Roczniki Chem., **12**, 356 (1932); Journ. de Chim. Phys., **29**, 504 (1932); 3) M. Kilpatrick i J. H. Rúston, Journ. of Physical Chem., **38**, 286 (1934); 4) zob. literaturę w pracy E. Bekier i B. Zabłocki, l. c.; 5) B. F. Ormont, Żurn. Fizicz. Chim., **3**, 108 (1932).

ALEKSANDER WRÓBEL

○ kondensacji aryloamidów z bezwodnikiem dwuacetylowinowym.

Zur Frage der Kondensation der Arylamide mit dem Diacetylweinsäureanhydrid. (Berichtigung.)

(Otrzymano 13. I. 1938 r.).

Przed przystąpieniem do ogłaszania dalszych prac jestem zmuszony przedstawić stan sprawy odnośnie do treści publikacji ogłoszonych w *Rocznikach Chem.* t. **16** (1936) str. 416 i 424. Pracę nad kondensacją *o*- i *p*-toluidyny i *as-m*-ksylidyny z bezwodnikiem dwuacetylowinowym wykonałem prawie w całości w r. 1914 w Stacji Dośw. Chem. Roln. przy Akademii Roln. w Dublanach i w r. 1925—6 w Politechnice Lwowskiej. W obydwu wypadkach zbadawszy, że produkty działania bromem są dwubromoarylamidami, substancji tych nie przechowywałem i to jest powodem, że, gdy po dłuższym okresie czasu wznowiłem te badania i zastosowałem do analizy metodę mikroelementarną, której rezultaty okazały się niestety niepewnymi, na podstawie znacznie wyższych zawartości azotu doszedłem do błędnych wniosków. Zarzuty zawarte w pracy prof. R. Małachowskiego: ○ kondensacji bezwodnika dwuacetylowinowego z aminami aromatycznymi, *Roczniki Chem.* **17**, 33 (1937) i w pracy p. T. Kuczyńskiego: ○ produktach bromowania dwu-*p*-toluidydu kwasu d-winowego, *Roczniki Chem.* **17**, 186 (1937) są więc w znacznej mierze uzasadnione. W kondensacjach, które są treścią wyżej cytowanych publikacji, nie powstają prawdopodobnie produkty o budowie heterocyklowej i przez działanie bromem na arylamidy kwasu winowego powstają dwubromoarylamidy. Produkty kondensacji o budowie heterocyklowej mogą jednak znajdować się wśród zabarwionych, w małej ilości w tych kondensacjach powstających połączeń, które uważałem za produkty utlenienia nie zawierające kompleksu kwasu winowego. Prace te więc mogą mieć tylko znaczenie rozważań strukturalnych.

Lwów, d. 11 stycznia 1938 r.

Zusammenfassung.

Im Folgenden wird der Sachverhalt betreffend den Inhalt der in *Roczniki Chem.* **16** (1936) S. 416 u. 424 erschienenen Abhandlungen dargelegt. Der Verfasser hat die Untersuchung über die Kondensation von *o*-und

p-Toluidin sowie von *as-m*-Xylidin mit Diacetylweinsäureanhydrid bereits zweimal und zwar im Jahre 1914 in der Chem.-Landw.-Versuchsstation in Dublany und im Jahre 1925—26 in der Technischen Hochschule in Lemberg fast vollständig ausgeführt und die Produkte der Einwirkung von Brom als Dibrom-Substitutionsprodukte der Arylamide identifiziert. Aus diesem Grunde wurden die in diesen Kondensationen erhaltenen Produkte nicht aufgehoben. Als nach Ablauf einer längeren Zeit die Untersuchungen abermals aufgenommen wurden, wurde zur mikroelementaranalytischen Methode Zuflucht genommen, deren Resultate sich leider als unsicher erwiesen. So haben die bedeutend höheren Stickstoffgehalte zu falschen Schlussfolgerungen geführt. Es wird also hiermit berichtet, dass in den Kondensationsreaktionen, die den Gegenstand der oben zitierten Abhandlungen bilden, wahrscheinlich keine heterocyclischen Kondensationsprodukte entstehen, sofern solche sich nicht unter den gefärbten, in kleiner Menge entstehenden Verbindungen befinden, welche den Komplex der *d*-Weinsäure nicht enthaltende Oxydationsprodukte zu sein scheinen. Durch die Einwirkung von Brom auf die primär gebildeten Diaryldiamide der *d*-Weinsäure entstehen Dibromsubstitutionsprodukte der Arylamide. Die zitierten Abhandlungen haben somit nur die Bedeutung struktureller Erwägungen.

Lwów, d. 11. Januar 1938.



WAWRZYNIEC JACEK

O szybkości rozpuszczania się ciał rozdrobnionych VI.

Über die Lösungsgeschwindigkeit zerkleinerter Stoffe. VI.

(Zusammenfassung s. S. 23).

O szybkości rozpuszczania się żelazicyjanku potasowego oraz dwuchromianu potasowego.

(Otrzymano 10. I. 1938 r.)

Preparaty żelazicyjanku, jak i dwuchromianu potasu znajdują się w handlu najczęściej w postaci drobnych, przeważnie czystych kryształków. Z porcji 250 gramowej można zawsze wybrać sporą liczbę zupełnie przezroczystych osobników, z których każdy waży więcej niż ćwierć grama. Trafiają się często i większe, ważące około grama, a nawet jeszcze więcej, są jednakże wtedy zazwyczaj mniej czyste. Prawie zawsze niedokładnie wykształcone kryształki te często są odłamkami większych osobników; niemniej przeto w tej właśnie formie nadają się bezpośrednio do pomiarów szybkości rozpuszczania, ile że nieokreślony bliżej ich kształt odpowiada najlepiej znalezionej średniej wartości współczynnika $\xi = 1,35$ dla bryłek nieforemnych.

Dodać tylko należy, że zarówno żelazicyjanek, jak i dwuchromian potasu są w stanie krystalicznym ciałami kruchymi, to też eksperymentowanie z nimi jest nieco utrudnione, przynajmniej wtedy, gdy stosować metodę, jaką postugiwałem się dawniej do wyznaczania szybkości rozpuszczania się soli kamiennej oraz sylwinu. W czasie przebiegu procesu większe bryłki, dwuchromianu potasu zwłaszcza, ulegały nie tylko uszkodzeniu, ale często pękały skutkiem wyraźnej łupliwości tego ciała, tak że nawet oglądanie bryłek w tych razach nie wiele pomagało, to też musiałem eksperymentować przeważnie z bryłkami mniejszych rozmiarów.

Szybkość rozpuszczania się dwuchromianu potasowego w wodzie była już dawniej wyznaczona. W rozprawce pod tytułem: „O związku między szybkością rozpuszczania a rozpuszczalnością. Ogólne równanie na rozpuszczalność”¹⁾ podałem wyniki szybkości rozpuszczania się małych kulek wyciętych z kryształów dwuchromianu potasowego. W tym przypadku chodziło mi, podobnie jak w doświadczeniach z kulkami sporządzonymi z sylwinu, o zależność szybkości procesu od temperatury. Także K. Jabłczyński i J. Gutman²⁾ podali między innymi wyniki swych pomiarów, dotyczących szybkości rozpuszczania się dwuchromianu potasowego w wodzie, tym ciekawszych, że wykonanych z uwzględnieniem zmieniającej się (malejącej) powierzchni rozpuszczanych kostek. Wa-

runki doświadczeń pomienionych autorów (szybkość mieszania oraz temperatura) były jednak różne od tych, jakie stosowałem w moich doświadczeniach, to też porównywanie ostatecznych wyników nie miałyby celu; a przy tym nie jest ono bezpośrednio możliwe, lecz dopiero — po odpowiednim przerechowaniu stałej ρ' , różnej pod względem znaczenia fizycznego od stałej k równania B o g u s k i e g o, jakie autorzy przyjęli za podstawę do obliczeń szybkości. W doświadczeniach trzymałem się tej samej metody, jaką stosowałem dawniej w przypadku soli kamiennej i sylwinu; również warunki samych pomiarów (szybkość poruszania się bryłek w roztworze oraz temperatura) były identyczne z warunkami dawniejszych doświadczeń. Ostateczne wyniki zamieszczone są w tablicach, których styl, względnie ułożenie są już znane.

Tablica 1.

(K_3 Fe (CN) $_6$). Bryłki nieforemne, typ b_1 i b_2 ,
 $\sigma = 18$.

Waga wody = 40 g, $c = 1056,42$, temp. = 17 $^{\circ}$.

Czas minuty	Waga bryłek g	Promień kuli rów- noważnej mm	K $C'/c = 0,013$
0	9,147	10,557	—
1	4,909	8,579	0,00109
2	2,555	6,901	109
3	1,277	5,477	112
4	0,626	4,318	111
5	0,310	3,416	109
6	0,156	2,717	107
$\rho' = 0,69$ mm/min.			0,00109

Tablica 2.

(K_3 Fe (CN) $_6$). Bryłki nieforemne, typ b_3 , $\sigma = 22$.
Waga wody = 40 g, $c = 934,87$, temp. = 17 $^{\circ}$.

Czas minuty	Waga bryłek g	Promień kuli rów- noważnej mm	K $C'/c = 0$
0	10,092	10,909	—
1	5,849	9,095	0,00094
2	3,417	7,603	96
3	1,952	6,309	98
4	1,052	5,134	100
5	0,534	4,095	100
6	0,251	3,184	99
7	0,079	2,166	101
$\rho' = 0,68$ mm/min.			0,00098

Tablica 3.

(K_3 Fe (CN) $_6$). Bryłki nieforemne, typ b_1 i b_2 ,
 $\sigma = 76$.

Waga wody = 40 g, $c = 976,03$, temp. = 17,5 $^{\circ}$.

Czas minuty	Waga bryłek g	Promień kuli rów- noważnej mm	K $C'/c = 0$
0	9,852	10,821	—
1	3,662	7,781	0,00171
2	1,239	5,422	179
3	0,262	3,230	188
4	0,022	1,414	187
$\rho' = 0,71$ mm/min.			0,00181

Tablica 4.

(K_3 Fe (CN) $_6$). Bryłki nieforemne, typ b_1 i b_2 ,
 $\sigma = 19$.

Waga wody = 43 g, $c = 1401,4$, temp. = 18 $^{\circ}$.

Czas minuty	Waga bryłek g	Promień kuli rów- noważnej mm	K $C'/c = 0$
0	8,025	10,106	—
1	3,907	7,951	0,00101
2	1,799	6,139	102
3	0,675	4,428	105
4	0,200	2,952	104
5	0,035	1,651	102
$\rho' = 0,70$ mm/min.			0,00103

Tablica 5.

(K₈ Fe (CN)₆). Bryłki nieforemne, typ b₁ i b₂,
σ = 23.

Waga wody = 40 g, c = 1049,97, temp. = 18,5°.

Czas minuty	Waga bryłek g	Promień kuli rów- noważnej mm	K C'/c = 0
0	9,597	10,727	—
1	4,670	8,438	0,00119
2	2,192	6,557	123
3	0,952	4,966	125
4	0,342	3,530	125
5	0,090	2,262	124
6	0,014	1,217	120
$\varrho' = 0,73$ mm/min.			0,00123

Tablica 6.

(K₃ Fe (CN)₆). Bryłki nieforemne, typ b₁ i b₂,
σ = 90.

Waga wody = 40 g, c = 0, temp. = 18,5°.

Czas minuty	Waga bryłek g	Promień kuli rów- noważnej mm	K C' = 139
0	17,760	13,170	—
1	9,304	10,617	[0,00169]
2	5,874	9,108	176
3	4,084	8,069	184
4	3,067	7,334	191
6	2,034	6,396	198
8	1,555	5,848	197
10	1,302	5,512	190
12	1,159	5,302	179
$\varrho' = 0,71$ mm/min.			0,00188

Tablica 7.

(K₂ Cr₂ O₇). Bryłki nieforemne, typ b₁ i b₂, σ = 10.

Waga wody = 43 g, c = 124,08, temp. = 17°.

Czas minuty	Waga bryłek g	Promień kuli rów- noważnej mm	K C'/c = 0
0	3,166	6,542	—
1	2,502	6,048	0,00132
2	2,007	5,620	133
3	1,624	5,237	133
4	1,327	4,896	134
6	0,884	4,276	136
8	0,603	3,764	136
10	0,404	3,293	137
12	0,265	2,862	137
$\varrho' = 0,19$ mm/min.			0,00135

Tablica 8.

(K₂ Cr₂ O₇). Bryłki nieforemne, typ b₁ i b₂, σ = 4.

Waga wody = 43 g, c = 191,783, temp. = 17,5°.

Czas minuty	Waga bryłek g	Promień kuli rów- noważnej mm	K C'/c = 0,056
0	2,475	6,026	—
1	2,005	5,618	0,00110
2	1,655	5,270	108
3	1,359	4,935	109
4	1,137	4,650	108
6	0,790	4,118	108
8	0,560	3,672	107
10	0,380	3,227	110
12	0,257	2,832	112
$\varrho' = 0,21$ mm/min.			0,00109

Tablica 9.

(K₂ Cr₂ O₇). Bryłki nieforemne, typ b₁ i b₂, σ=7.
Waga wody = 36 g, c = -519,554, temp. = 17,5°.

Czas minuty	Waga bryłek g	Promień kuli rów- noważnej mm	K C'/c = 0
0	9,803	9,535	—
2	7,746	8,815	0,00148
5	6,572	8,345	150
8	6,141	8,158	153
12	5,957	8,076	152
ρ' = 0,20 mm/min.			0,00150

Tablica 10.

(K₂ Cr₂ O₇). Bryłki nieforemne, typ b₁ i b₂, σ=2°
Waga wody = 43 g, c = 105,662, temp. = 18°.

Czas minuty	Waga bryłek g	Promień kuli rów- noważnej mm	K C'/c = 0,28
0	3,535	6,787	—
1	2,975	6,407	[0,00104]
2	2,560	6,094	[100]
3	2,260	5,846	96
4	2,002	5,615	94
6	1,595	5,205	92
8	1,279	4,836	92
10	1,044	4,519	92
12	0,855	4,228	93
ρ' = 0,23 mm/min.			0,00093

Tablica 11.

(K₂ Cr₂ O₇). Bryłki nieforemne, typ b₁ i b₂, σ=7.
Waga wody = 47,5 g, c = 0, temp. = 18,5°.

Czas minuty	Waga bryłek g	Promień kuli rów- noważnej mm	K C' = 0
0	5,336	7,785	—
2	3,615	6,837	0,00122
4	2,634	6,153	124
6	2,064	5,672	122
8	1,689	5,306	119
10	1,385	4,966	120
12	1,159	4,680	122
15	1,902	4,304	125
ρ' = 0,22 mm/min.			0,00122

Tablica 12.

(K₂ Cr₂ O₇). Bryłki nieforemne, typ b₁ i b₂, σ=5.
Waga wody = 43 g, c = 66,58, temp. = 19°.

Czas minuty	Waga bryłek g	Promień kuli rów- noważnej mm	K C'/c = 0,15
0	4,149	7,159	—
1	3,347	6,659	0,00132
2	2,761	6,250	128
3	2,320	5,898	127
4	2,004	5,617	125
6	1,504	5,104	124
8	1,149	4,666	126
10	0,915	4,325	125
12	0,730	4,011	125
ρ' = 0,24 mm/min.			0,00126

Tablica 13.

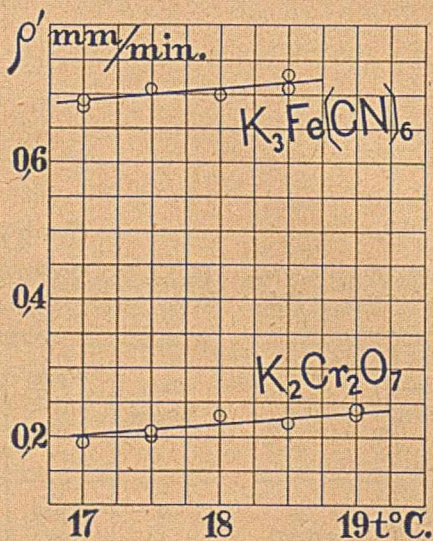
($K_2Cr_2O_7$). Bryłki nieforemne, typ b_1 i b_2 , $\sigma=8$.
Waga wody = 43 g, $c = 0$, temp. = 19° .

Czas minuty	Waga bryłek g	Promień kuli rów- noważnej mm	K $C' = 14$
0	4,902	7,568	—
1	3,890	7,006	0,00151
2	3,175	6,548	152
3	2,660	6,173	153
4	2,294	5,876	151
6	1,744	5,363	153
8	1,402	4,986	152
10	1,160	4,681	152
12	0,984	4,431	152
15	0,800	4,136	151
$\rho' = 0,24$ mm/min.			0,00152

Tablica 14.

($K_2Cr_2O_7$). Bryłki nieforemne, typ b_3 , $\sigma = 12$.
Waga wody = 43 g, $c = 0$, temp. = 19° .

Czas minuty	Waga bryłek g	Promień kuli rów- noważnej mm	K $C' = 0$
0	4,902	7,568	—
1	3,949	7,042	0,00135
2	3,262	6,607	136
3	2,747	6,239	137
4	2,365	5,936	137
6	1,810	5,429	137
8	1,442	5,033	138
10	1,185	4,714	138
12	0,995	4,448	138
15	0,790	4,118	138
$\rho' = 0,23$ mm/min.			137



Rys. 1.

Żelazicyjanek potasu rozpuszcza się w wodzie prawie tak szybko, jak sól kamienna w zbadanych granicach temperatur ($17-19^\circ$); natomiast dwuchromian potasowy rozpuszcza się znacznie wolniej: jego szybkość rozpuszczania się jest niemal pięć razy mniejsza od szybkości rozpuszczania się w tych samych warunkach sylwinu.

Zusammenfassung.

Verfasser hat die Lösungsgeschwindigkeit von Kaliumferricyanid und Kaliumbichromat in Wasser bei Zimmertemperatur (17—19⁰) bestimmt. Auf Grund des Integrals der früher (IV Teil) abgeleiteten Geschwindigkeitsgleichung werden folgende mittlere Werte für die Geschwindigkeitskonstanten (ρ') beider Salze berechnet:

t°C	17	18	19	
ρ' mm/Min	0,68	0,71	—	K ₃ Fe (CN) ₆
„	0,20	0,22	0,24	K ₂ Cr ₂ O ₇

Die Versuchsbedingungen waren identisch mit denen, die früher bei Bestimmungen der Lösungsgeschwindigkeit von Steinsalz und Sylvin in Wasser angewandt waren.

Chemisches Laboratorium
des Staatl. Geolog. Instituts
in Warschau

PRZYPISY.

¹⁾ W. Jacek, Roczniki Chem. **9**, 481 (1929).

²⁾ K. Jabłczyński i I. Gutman, Roczniki Chem. **12**, 20 (1932).

O szybkości rozpuszczania się ciał rozdrobnionych VII.

Über die Lösungsgeschwindigkeit zerkleinerter Stoffe. VII.

(Zusammenfassung s. S. 29).

Pośredni sposób stwierdzenia stosowalności ogólnego równania na szybkość rozpuszczania.

(Otrzymano 10. II. 1938 r.).

W poprzednim artykule (VI)¹⁾ zazaczyłem, że porównywanie moich wyników szybkości rozpuszczania się dwuchromianu potasowego w wodzie z wynikami otrzymanymi przez K. J a b ł c z y ń s k i e g o i l. G u t m a n a²⁾ nie miałyby celu, ponieważ warunki pomiarów oraz charakter obliczonych stałych szybkości są różne w obu razach. Inaczej się sprawa przedstawia, gdy chodzi o porównanie współczynników temperatury pomienionego procesu. Współczynnik temperatury szybkości rozpuszczania się jest, praktycznie rzecz biorąc, niezależny od warunków doświadczalnych (od szybkości mieszania), właściwie zależy tylko od temperatury, zatem wartość stosunku ρ'_{t+10}/ρ'_t po odpowiednim przeliczeniu powinna być równą wartości k_{t+10}/k_t zwykle podawanej jako współczynnik temperatury. Przeliczenie jest konieczne, ponieważ stała szybkości ρ' nie daje się bezpośrednio porównywać ze stałą k znaną z równania B o g u s k i e g o

$$\frac{dx}{dt} = P \frac{k}{V} (s - x)$$

gdzie x oznacza ilość substancji rozpuszczonej po czasie t , s ilość substancji, nasycającej użytą objętość rozpuszczalnika V , wreszcie P stałą powierzchnię ciała rozpuszczanego. Obie stałe ρ' oraz k odnoszą się wprawdzie do tego samego procesu, mają jednakże różne znaczenie fizyczne. Stała ρ' oznacza jak już wiadomo, grubość warstwy, o jaką zmniejsza się dane ciało skutkiem rozpuszczania w ciągu jednostki czasu (1 minuta) w wielkiej objętości czystego rozpuszczalnika; stała k natomiast oznacza również grubość warstwy lecz roztworu nasyconego, jaki można otrzymać przez odparowanie, aż do zjawienia się stanu nasylenia dużej ilości roztworu bardzo rozcieńczonego, uzyskanego zaś podczas jednominutowego rozpuszczania się danego ciała o powierzchni niezmiennej P , przy czym odparowanie musi być przeprowadzone w naczyniu cylindrycznym również o przekroju P . Obie tedy stałe mają ten sam wymiar $\frac{\text{długość (grubość warstwy)}}{\text{czas}}$, różne jed-

nak wartości liczbowe. Weźmy pod uwagę relację między nimi, rozpatrzoną dokładnie w rozprawce pt.: „O związku zachodzącym między szybkością rozpuszczania a rozpuszczalnością. Ogólne równanie na rozpuszczalność“³⁾, a mianowicie:

$$\frac{q'}{k} = \frac{P \cdot \zeta_n}{V}$$

przy czym P , jak wyżej, oznacza stałą powierzchnię rozpuszczanego ciała, zaś ζ_n grubość warstwy tegoż ciała, rozpuszczonego aż do stanu nasycenia, tworzącego zatem roztwór nasycony o objętości V . Pomnożmy licznik i mianownik lewej strony powyższej relacji przez powierzchnię jednostkową f , następnie zaś obie strony przez ciężar właściwy ciała rozpuszczanego δ , wreszcie podzielmy obie strony relacji przez ciężar właściwy nasyconego roztworu Δ , możemy wtedy napisać

$$\frac{q' f \delta}{k f \Delta} = \frac{M}{H}$$

H oznacza tu liczbę jednostek wagowych roztworu, zawierającego M jednostek wagowych ciała rozpuszczonego aż do stanu nasycenia. Mamy więc

$$q' = k \frac{\Delta}{\delta} s,$$

gdzie s oznacza rozpuszczalność, tj. liczbę jednostek wagowych rozpuszczanego ciała, zawartych w jednostce wagowej nasyconego roztworu. Zatem związek między współczynnikami temperatury, wyrażonymi przy użyciu obu stałych szybkości q' i k , przedstawia się następująco:

$$\frac{q'_{t+10}}{q'_t} = \frac{k_{t+10}}{k_t} \cdot \frac{\Delta_{t+10}}{\Delta_t} \cdot \frac{s_{t+10}}{s_t}$$

Ciężaru właściwego ciała rozpuszczanego δ nie bierzemy pod uwagę, jego zmiana bowiem w granicach 10 stopni jest bardzo mała w porównaniu do zmiany takich wielkości jak Δ albo s , zwłaszcza przy stromym przebiegu krzywej rozpuszczalności. Widać ze wzoru ostatniego, że wartość liczbową współczynnika q'_{t+10}/q'_t musi być większa od wartości współczynnika k_{t+10}/k_t , ta bowiem mnożona jest przez wielkości stosunkowe prawie zawsze, albo też w bardzo przeważającej liczbie przypadków, większe od jedności. Aby przeprowadzić porównanie powyższych współczynników, musiałem oczywiście zwiększyć zakres danych doświadczalnych. Wykonałem tedy serię nowych pomiarów szybkości rozpuszczania się dwuchromianu potasowego w wodzie, mianowicie poniżej 17° oraz powyżej 19°; ogółem uwzględniłem przedział kilkunastostopniowy (11°—24,5°), trzymając się dokładnie wcześniej stosowanego sposobu eksperymentowania. Ponieważ nie używałem termostatu, przeto pomiary poniżej 17° wykonywałem w umyślnie wyziębianym pokoju; obrałem też małe, bo najwyżej

dwuminutowe odstępy czasu dla samego procesu rozpuszczania, podczas bowiem suszenia oraz ważenia rozpuszczonych bryłek naczynie pomiarowe wraz z roztworem zanurzałem do łaźni wodnej o temperaturze ustawnie utrzymywanej na żądanej wysokości. Tym sposobem stosunkowo łatwo osiągałem prawie niezmienną temperaturę. Po upływie całej serii pomiarów temperatura roztworu różniła się od początkowej zaledwie

Tablica 1.

Bryłki nieforemne, typ b_1 i b_2 , $\sigma = 20$.
Waga wody = 48,9 g, $c = 0$, temp. = 11°.

Czas minuty	Waga bryłek g	Promień kuli rów- noważnej mm	K $C' = 0$
0	3,810	6,958	—
1	3,172	6,546	0,00134
2	2,682	6,190	136
3	2,317	5,895	135
4	2,020	5,632	136
6	1,572	5,180	138
8	1,277	4,833	138
10	1,084	4,576	135
12	0,927	4,344	135
$q' = 0,13$ mm/min.			0,00136

Tablica 2.

Bryłki nieforemne, typ b_1 i b_2 , $\sigma = 4$.
Waga wody = 45,5g, $c = 0$, temp. = 15°.

Czas minuty	Waga bryłek g	Promień kuli rów- noważnej mm	K $C' = 0$
0	4,317	7,254	—
1	3,689	6,884	0,00105
2	3,227	6,583	102
3	2,849	6,316	101
4	2,532	6,072	101
6	2,057	5,666	101
8	1,689	5,306	103
10	1,417	5,004	105
12	1,205	4,741	106
15	0,962	4,398	109
$q' = 0,18$ mm/min.			0,00104

Tablica 3.

Bryłki nieforemne, typ b_1 i b_2 , $\sigma = 7$.
Waga wody = 42,3 g, $c = 0$, temp. = 15°.

Czas minuty	Waga bryłek g	Promień kuli rów- noważnej mm	K $C' = 0$
0	4,019	7,083	—
1	3,287	6,624	0,00143
2	2,761	6,250	142
3	2,352	5,925	146
4	2,034	5,645	143
5	1,787	5,406	142
6	1,595	5,205	141
7	1,432	5,022	141
8	1,294	4,855	141
9	1,183	4,712	143
10	1,080	4,571	140
$q' = 0,19$ mm/min.			0,00142

Tablica 4.

Bryłki nieforemne, typ b_3 ($\xi = 1,15$), $\sigma = 8$.
Waga wody = 43,8 g, $c = 0$, temp. = 21°.

Czas minuty	Waga bryłek g	Promień kuli rów- noważnej mm	K $C' = 10$
0	5,470	7,850	—
2	3,645	6,856	0,00129
4	2,630	6,149	132
6	2,030	5,641	131
8	1,640	5,254	130
10	1,365	4,942	130
12	1,160	4,681	129
14	1,002	4,458	129
16	0,874	4,259	130
$q' = 0,27$ mm/min.			0,00130

o $\frac{1}{3}$, rzadko o $\frac{1}{2}$ stopnia. Najważniejsze wyniki doświadczeń podałem w pełnych tablicach (Tabl. 1—5) ułożonych zupełnie tak samo, jak w artykule poprzednim (VI), zatem w tym względzie żadnych objaśnień nie dodaję; inne zamieściłem w skróceniu (tabl. 6) wyszczególniając tylko najważniejsze dane oraz wyliczone wartości stałych K i ϱ' . Podaję także wyniki kilku pomiarów ciężaru właściwego Δ nasyconych roztworów dwuchromianu potasowego. Posługując się piknometrem, wyznaczałem najpierw odpowiednie gęstości, te zaś przeliczałem następnie na ciężary właściwe po uwzględnieniu objętości 1 g wody w danej temperaturze.

Tablica 5.

Bryłki nieforemne, typ b_1 i b_2 , $\sigma = 2$.
Waga wody = 46 g, $c = 217,423$, temp. = $24,5^\circ$.

Czas minuty	Waga bryłek g	Promień kuli równoważnej mm	K $C'/c = 0$
0	4,275	7,220	—
2	2,672	6,182	0,00100
4	1,797	5,416	97
6	1,212	4,750	96
8	0,820	4,170	96
10	0,550	3,650	96
12	0,372	3,204	94
$\varrho' = 0,34$ mm/min.			0,00096

Tablica 6.

t^0	Bryłki typu	σ	Waga bryłek na początku g	Promień kuli równoważnej a mm.	c $(a'^3 - a^3)$	$K \times 10^3$	ϱ' mm/min.
12	b_3	15	3,927	7,029	0	1,04	0,13
12,5	„	1	3,857	6,987	0	0,50	0,15
13,5	b_1 i b_2	4	4,190	7,182	0	1,00	0,17
14	„	12	3,952	7,044	0	1,52	0,17
14	„	5	3,937	7,035	0	1,19	0,18
15,5	„	8	4,200	7,188	0	1,43	0,20
16	„	8	4,155	7,162	0	1,44	0,20
19,5	„	12	5,609	7,916	0	1,54	0,25
23	„	12	4,544	7,379	159,51	1,65	0,30

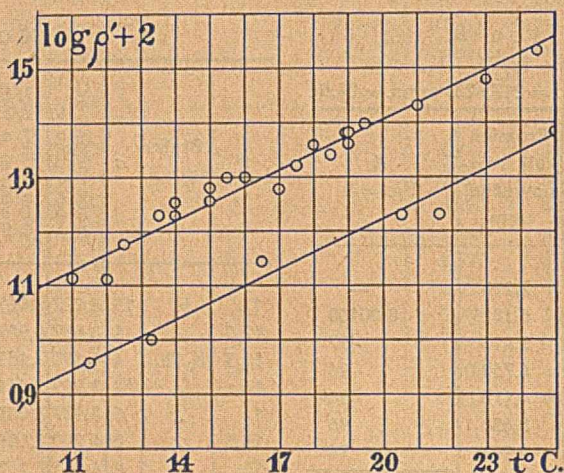
Ciężar właściwy nasyconych roztworów wodnych $K_2Cr_2O_7$.

t^0	Δ		t^0	Δ	
	z pomiaru	obliczono		z pomiaru	obliczono
12	1,0552	—	21,5	1,0805	1,0811
15,5	1,0633	1,0633	22,3	1,0837	1,0838
17,2	1,0679	1,0678	24,5	1,0916	1,0918
18,6	1,0714	1,0719	25	1,0932	1,0937
19,5	1,0748	1,0746			

Dla wygodniejszego przeglądu podaję osobno krótkie zestawienie otrzymanych wyników, włączając także i te, które zamieściłem już w części poprzedniej (VI).

t^0 .	11	12	12,5	13,5	14	14	15	15	15,5	16	17
ϱ' .	0,13	0,13	0,15	0,17	0,17	0,18	0,18	0,19	0,20	0,20	(0,19)
t^0 .	17,5	18	18,5	19	19	19	19,5	21	23	24,5	
ϱ' .	0,21	0,23	0,22	0,23	0,24	0,24	0,25	0,27	0,30	0,34.	

Mając dostateczną ilość danych pomiarowych można z łatwością obliczyć współczynnik temperatury szybkości procesu $\varrho'_{t+10}/\varrho'_t$ według sposobu podanego przez van't Hoffa⁴⁾. Oto logarytmy wartości ϱ' odmierzone na osi rzędnych (wykres) zależą w granicach kilkunastu stopni prawie dokładnie liniowo od temperatury (oś odciętych na wykresie).



Mamy tedy:

$$\log \varrho'_1 = a + bt_1$$

$$\log \varrho'_2 = a + bt_2$$

zatem w rezultacie po uwzględnieniu powyższych danych liczbowych

$$b = 0,0297$$

ostatecznie więc

$$\frac{\varrho'_{t+10}}{\varrho'_t} = 10^{0,297} = 1,98.$$

Do podobnego wyniku dojdziemy po analogicznym przeliczeniu innych wyników doświadczalnych, uzyskanych przy użyciu kulek⁵⁾. Pomiar, o którym mowa, wykonałem, stosując zupełnie inne warunki; mianowicie, rozpuszczałem małe kulki z kryształów dwuchromianu potasu w dużych porcjach wody w różnych temperaturach, zatem stałą szybkości ϱ' wyznaczałem bezpośrednio, stosując przy tym mniejszą, bo 56 cm/sec wynoszącą szybkość poruszania się kulek w wodzie. Na podstawie po-

danego również wzoru interpolacyjnego można współczynnik temperatury $\varrho'_{t+10}/\varrho'_t$ w ostatnio wymienionym przypadku obliczyć dla dowolnie wybranego 10-cio stopniowego przedziału temperatur; by jednak ściśle wyznaczyć warunki porównywalne, wybrałem z podanych w cytowanej rozprawce wyniki, objęte przedziałem $11,5 \div 25^\circ$, a więc prawie identycznym z ostatnio uwzględnionym, wykorzystując je do obliczenia współczynnika temperatury opisanym wyżej sposobem. Z dwu linii widocznych na wykresie dolna, odpowiadająca niższym wartościom $\log \varrho'$, wykreślona została na podstawie dawniejszych doświadczeń z kulkami. Obliczona w tym przypadku wartość współczynnika temperatury

$$\frac{\varrho'_{t+10}}{\varrho'_t} = 10^{0,298} = 1,99$$

jest widocznie zgodna, mimo różnych warunków doświadczalnych, z wartością, obliczoną na podstawie ostatnich pomiarów.

Wykorzystajmy wreszcie wyznaczone wartości ciężarów właściwych Δ . Opierając się na nich, można dojść do następującego wzoru interpolacyjnego słusznego od 12° do 25° :

$$\Delta = 1,0552 + 0,002075 (t-12) + 0,0000685 (t-12)^2$$

dość dobrze odpowiadającego (trzecia pozycja zestawienia) wynikiem pomiarowym. Wylczywszy według tego wzoru wartości Δ w 15° oraz w 25° , znajdujemy stosunek $\Delta_{15}/\Delta_{25} = 0,97101$; odpowiedni stosunek rozpuszczalności s_{15}/s_{25} , liczonej w g na 100 g nasyconego roztworu wynosi $8,7 : 12,9 = 0,67442$ *), a więc

$$\frac{k_{25}}{k_{15}} = \frac{\varrho'_{25} \cdot \Delta_{15} \cdot s_{15}}{\varrho'_{15} \cdot \Delta_{25} \cdot s_{25}} = 1,98 \cdot 0,97101 \cdot 0,67442 = 1,2966 \text{ czyli okrągło } 1,30,$$

podczas gdy K. Jabłczyński i J. Gutman wylczyli na podstawie bezpośrednich pomiarów $k_{25}/k_{15} = 1,35$. Jak widać, oba wyniki są z sobą dostatecznie zgodne, można tedy słuszość oraz stosowność wprowadzonego ogólnego równania kinetycznego uważać za stwierdzoną, co prawda, na drodze pośredniej, niejako okrężnej.

Zusammenfassung.

Der Verfasser hat sein früheres Versuchsmaterial (Bestimmungen der Lösungsgeschwindigkeit von Kaliumbichromat in Wasser) erweitert,

*) Podane wartości rozpuszczalności uwzględniłem wyluczając szybkość rozpuszczania się (obliczając wartość $c = a^3_1 - a^3$); są one wyinterpolowane na podstawie dawniejszych pomiarów Allarda (Compt. rend. 59, 500 (1864)) oraz Etarda (Ann. Chim. Phys. [7] 2, 550 (1894)) a także nowszych I. Koppela i Blumenthala (Z. anorg. Chem. 53, 263 (1907)).

indem er einen etwas breiteren Temperaturbereich ($11^{\circ} - 24,5^{\circ}$) berücksichtigt. Der betreffende Temperaturkoeffizient $\varrho'_{t+10}/\varrho'_t$ beträgt 1,98, weist also einen deutlich höheren Wert auf, als der gewöhnlich angegebene k_{t+10}/k_t , wobei k die Lösungsgeschwindigkeitskonstante aus der bekannten Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = P \frac{k}{v} (s - x)$$

ist. Die Beziehung zwischen den beiden erwähnten Temperaturkoeffizienten lautet

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = \frac{\varrho'_{t+10} \cdot \Delta_t \cdot s_t}{\varrho'_t \cdot \Delta_{t+10} \cdot s_{t+10}}$$

(Δ ist das spezifische Gewicht der gesättigten Lösung und s die Löslichkeit in g auf 100 g Lösung). Verfasser berechnet aus diesem Ausdruck den Wert k_{t+10}/k_t unter Berücksichtigung des oben gefundenen Wertes von $\varrho'_{t+10}/\varrho'_t$ und findet für k_{25}/k_{15} den Betrag 1,30, welcher dem von K. Jabłczyński und I. Gutman (Roczniki Chem. 12, (1932)) auf direktem Wege ermitteltem Werte (1,35) genügend nahe kommt.

Chemisches Laboratorium
des Staatl. Geolog. Instituts
in Warszawa.

P R Z Y P I S Y.

- 1) W. Jacek, Roczniki Chem. 18, 17 (1938); 2) K. Jabłczyński i I. Gutman, Roczniki Chem. 12, 20 (1932); 3) W. Jacek, Roczniki Chem. 9, 475 (1929); 4) Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, erstes Heft, Die chemische Dynamik. 1898. Str. 224; 5) loc. cit. str. 481.
-

J. S. TURSKI I H. KLEJN

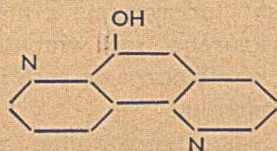
10-oksymetafenantrolina

Sur la 10-oxy-*m*-phénanthroline

(Résumé v. p. 35)

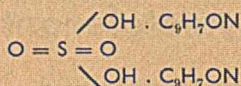
(Otrzymano 15. II 1938 r.)

Chinolina działa skutecznie, jako środek przeciwnilny, jednakże wprowadzona w małych dawkach do organizmu zwierzęcego powoduje silne zaburzenia w procesie oddychania. Te trujące własności chinoliny wzgl. jej chlorowodoru przeszkodziły szerszemu zastosowaniu jej w lecznictwie. Również szkodliwymi okazały się proponowane jako środki przeciwgorączkowe niektóre pochodne tetrahydrochinoliny, jak np. kairyna i tallina. Znacznie większy sukces odniosły próby stosowania pochodnych chinoliny do celów antyseptyki. Ze związków tych, jak np. yatren, vioform i chinozol, ten ostatni posiada dość szerokie zastosowanie, dzięki silnym zdolnościom bakteriobójczym, przy niewielkiej toksyczności. Chinozol ma wiele cech dodatnich dla tego rodzaju preparatów, a mianowicie jest łatworozpuszczalny w wodzie, niehygroskopijny, nietlony i dość łatwo dostępny. Z budowy chinozolu można by wnioskować, że jest on związkiem, posiadającym zmniejszone działanie fenolu i pirydyny, która w swych działaniach na organizm ludzki zbliża się poniekąd do działania słaboruchliwych amin trzeciorzędowych. Z powyższych założeń wynikałoby, że nieznana dotychczas 10-oksymetafenantrolina (wzgl. jej siarczan)

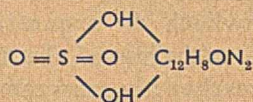


którą można by uważać poniekąd za produkt posiadający własności chinozolu z osłabioną grupą fenolową przez dodanie jeszcze jednego pierścienia pirydynowego i wzmocnione działanie pierścienia pirydynowego przez dodatek drugiego pierścienia pirydynowego, co powinno wpływać na wzmocnienie w pewnym kierunku własności bakteriobójczych. Należy nadmienić, że zarówno oksychinolina, jak i 10-oksymetafenantrolina są praktycznie w wodzie nierozpuszczalne. Badania na zwierzętach wykazały, że własności trujące oksychinoliny znacznie słabną przez zobojętnienie jej zasadowości niektórymi wielozasadowymi kwasami organicznymi lub mineralnymi, jak np. kwasem winowym, cytrynowym, fosforowym, lub naj-

częściej stosowanym kwasem siarkowym, przy czym na każdą cząsteczkę oksychinoliny powinna przypadać jedna grupa kwasowa OH. Stąd budowa chinozolu:



Ponieważ 10-oksymetafenantrolina zawiera dwie grupy zasadowe w cząsteczce, tym samym dla zobojętnienia według tych samych zasad potrzeba dwukrotnie więcej kwasu niż dla zobojętnienia jednej cząsteczki oksychinoliny, i stąd też powstaje wzór dla odpowiedniego siarczanu 10-oksymetafenantroliny:

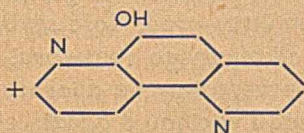
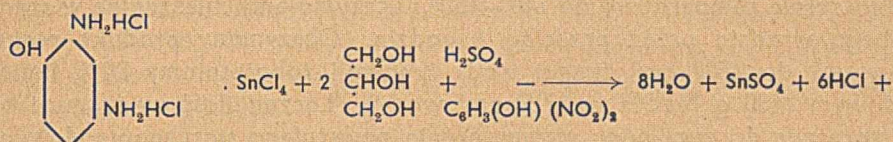
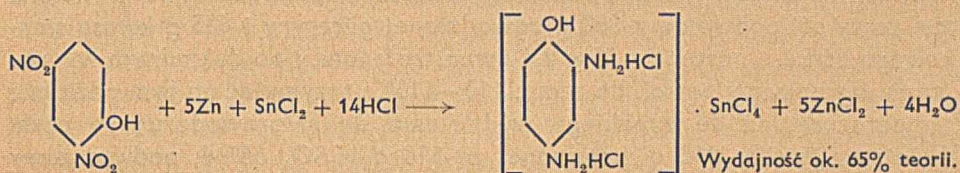


następnie potwierdzony na drodze analitycznej. Obydwa pomienione siarczany są związkami dobrze rozpuszczalnymi w wodzie i cząsteczki tych obydwóch siarczanów w stosunku do ewentualnego działania na organizm różniłyby się tym, że w chinozolu mamy na jedną cząsteczkę kwasu dwie grupy fenolowe, a w siarczanie 10-oksymetafenantroliny tylko jedną; w chinozolu — dwie cząsteczki z pierścieniem pirydynowym, a w drugim jedną cząsteczkę dwupirydyłu. Jakie powyższy układ (w siarczanie) 10-oksymetafenantroliny powinien wywołać zalety lub wady lecznicze, trudno by było teoretycznie przewidywać bez gruntownych badań klinicznych.

Metafenantrolina jest znana od dawna; otrzymana została już przez Z. Skraupa i była dokładnie zbadana i opisana przez Skraupa i Vortmanna, którzy stwierdzili budowę metafenantroliny przez utlenianie nadmanganianem i otrzymanie z niej kwasu 2,3'-dwupirydylo-3,2'-dwukarbonowego, z którego soli wapniowej otrzymali 2,3'-dwupirydył. Zapewne te cechy, analogiczne do cech fenatrenu, skłoniły autorów do nadania im nazwy fenantrolin.

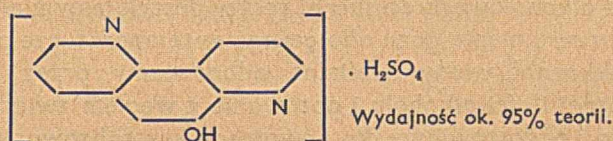
Aby otrzymać 10-oksymetafenantrolinę z nietrwałego dwuamino-fenolu, postanowiliśmy zamiast niego zastosować trwałą sól podwójną chlorowodorku dwuaminofenolu z chlorkiem cynowym. Sól taką daje się z łatwością otrzymać przez redukowanie 2,4-dwunitrofenolu chlorkiem cynawym i cynkiem. Otrzymuje się sól wolną od chlorku cynawego, działającego hamująco na przebieg reakcji Skraupa, a natomiast obecność chlorku cynowego przebiegu tejże reakcji nie hamuje. Chlorek cynowy SnCl_4 w środowisku reakcji Skraupa redukuje się zapewne na SnSO_4 , który po utworzeniu się zapewne wywiera pewien wpływ na dalszy przebieg i szybkość nadbudowywania się pierścieni pirydynowych. Zaletą chlorku cynowego jest to, że z chlorowodorkiem nietrwałego dwuaminofenolu tworzy trwałą związek i to, że sam w reakcji Skraupa zachowuje się nie-

kiedy jako łagodny środek utleniający, zbliżony w działaniu do As_2O_5 . Otrzymywanie 10-oksymetafenantroliny składa się z następujących etapów:



Wydajność ok. 65% w stosunku do dwu-

aminy i ewentualnie zobojętnienie np. kwasem siarkowym



Otrzymywanie soli podwójnej chlorowodoru 2,4-dwuaminofenolu z chlorkiem cynowym, polega na tym, że 1 mol dwunitrofenolu i 190 g chlorku cynawego mieszamy energicznie z 2400 cm³ kwasu solnego 30% i powoli dodajemy około 390 g pyłu cynkowego w takim tempie, aby utrzymać temperaturę na poziomie 90—95°. Koniec reakcji poznajemy po całkowitym zaniku czerwonego zabarwienia przejściowych produktów redukcji. Roztwór końcowy powinien być klarowny, jasny i dawać bardzo wyraźny kwaśny odczyn. Po całkowitym ostudzeniu dodajemy 1200 cm³ kwasu solnego 30% przy czym wypada grubokrystaliczny, kremowo zabarwiony osad soli podwójnej, który odsączamy i przemywamy na sączku 30% kwasem solnym, po czym zalewamy otrzymany osad niewielką ilością ok. 50 cm³ CH₃OH, pozostawiając na 2 godziny celem odmycia od chlorowodoru soli podwójnej, i resztki tegoż chlorowodoru usuwamy przez przemywanie ponownie niewielką ilością tegoż alkoholu metylowego. Odsączony osad suszymy w temp. 50°. Otrzymujemy około 300 g suchej soli podwójnej co stanowi około 65% teorii. Otrzymana sól jest trwałą w świetle i na powietrzu i w roztworze alkalicznym nie redukuje wodorotlenku bizmutawego, powstającego przez działanie na alkaliczny roztwór soli powójnej azotanem bizmutawym. Skraup podaje, że w wypadku prowadzenia jego reakcji z ortoaminofenolami w obecności chlorku cynawego SnCl₂, reakcja ta zostaje w zupełności zahamowana.

250 g otrzymanej soli podwójnej chlorowodoru dwuaminofenolu z SnCl_4 umieszczamy w naczyniu zamkniętym, zaopatrzonym w termometr i chłodnicę zwrotną. W pomienionym naczyniu, ewentualnie w kolbie, mieszamy sól podwójną z 380 g odwodnionej gliceryny i 435 g kwasu siarkowego 66°Bé, i następnie 55 g 2,4-dwunitrofenolu, i po dokładnym wymieszaniu ogrzewamy powoli do temp. 110—115°, utrzymując na tym poziomie temperaturę, aż do zupełnego wydzielenia się chlorowodoru; po czym dodajemy jeszcze 110 g zmieszanej ze 110 g H_2SO_4 66°Bé, podwyższamy jednocześnie temperaturę do 140—150° i utrzymujemy mieszaninę w stanie słabego wrzenia przez przeciąg 4 godzin. Otrzymany produkt reakcji wlewamy do 2700 cm^3 zimnej wody i powoli zubożamy 20% ługiem sodowym (430 g NaOH w 1720 cm^3 wody). Łączna ilość wody musi być dostateczna do zupełnego rozpuszczenia powstałego siarczanu sodowego. Podczas zubożania wypada smolisty osad, dość szybko utleniający się na powietrzu w obecności silnie alkalicznego roztworu. Osad ten szybko odsączamy, przemywamy wodą i przenosimy do aparatu Soxhleta, w którym z otrzymanego smolistego osadu w ciągu 8 godzin ekstrahujemy alkoholem etylowym 10-oksymetafenantrolinę. Po odparowaniu otrzymanego roztworu alkoholowego do suchej reszty destylujemy z niej lub sublimujemy produkt w strumieniu gazu obojętnego w temperaturze około 200°. Otrzymany lekkozabarwiony sublimat odbarwiamy przez rozpuszczenie go w 25-krotnej ilości alkoholu i gotowanie z węglem zwierzęcym, odsączamy na gorąco i pozostawiamy dla powolnego krystalizowania. Wypadają igły, które po odsączeniu suszymy w 40—45°. Otrzymujemy w rezultacie 65 g krystalicznego produktu, co stanowi ok. 60% teorii, w przeliczeniu na stosowaną sól podwójną. Łącznie z dwunitrofenolem wydajność będzie znacznie niższa.

Czysta 10-oksymetafenantrolina wydziela się z alkoholu w igłach lub z benzenu w tabliczkach bezbarwnych i bezwonných. Topi się bez rozkładu w temperaturze 157°. Jest prawie nielotna z parą wodną, natomiast łatwo sublimuje. Rozpuszcza się dobrze w ciepłym alkoholu etylowym, w benzenie, pirydynie, w estrach (np. octanie metylowym) i w chloroformie; trudniej — w acetonie i we wrzącym eterze; nie rozpuszcza się w wodzie, w benzynie i dwusiarczku węgla. Łatwo wiąże się z kwasami mineralnymi, w których rozpuszcza się (rozc. HCl i H_2SO_4), oraz w mocnych kwasach organicznych, (np. 80% kwas mrówkowy, lodowaty kwas octowy). W stężonych roztworach alkaliu daje roztwory silnie zabarwione na kolor żółty, przy czym sama oksymetafenantrolina rozpuszcza się bardzo nieznacznie. FeCl_3 barwi alkoholowe roztwory oksymetafenantroliny na kolor ciemnozielony. Pomiary ebullioskopowe odpowiadają $M = 196$. Rezultat spalań wskazuje na wzór cząsteczki $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ON}_2$. Przyjęliśmy wzór odpowiadający metafenantrolinie, gdyż skutkiem obecności grupy OH w położeniu 10 inna konfiguracja, a szczególnie analogiczna do antracenowej jest w danym przypadku zupełnie wykluczona. Obec-

ność grupy OH wyklucza dla otrzymanych liczb inne możliwości budowy poza oksy-metafenantroliną. Otrzymanie siarczanu 10-oksymetafenantroliny nie nasuwa żadnych trudności. 1 mol czystej oksymetafenantroliny rozpuszczamy w 6 l alkoholu, ogrzewając na łaźni wodnej w temp. 65° aż do całkowitego klarownego rozpuszczenia i w tej temperaturze do pomienionego klarownego roztworu dodajemy 108 g kwasu siarkowego 66°Bé chem. czystego, przy czym wypada żółty osad. Po dodaniu kwasu utrzymujemy temp. 65° jeszcze przez pół godziny i pozostawiamy aż do ostygnięcia. Osad odsączamy, przemywamy zimnym alkoholem i suszymy w temp. 65—70°. Otrzymuje się około 280 g produktu, co stanowi 95% teorii. Przesącz można stosować do następnej partii, przez co osiąga się wydajność bliską teorii.

Otrzymana sól kwasu siarkowego (odmiana swoista chinozolu) jest żółtym proszkiem, dobrze rozpuszczalnym w wodzie z żółtym zabarwieniem i bardzo trudno rozpuszczającym się w alkoholu. Nie posiada zapachu. Smak roztworu wodnego ostry, silnie ściągający piekąco.

Z roztworu wodnego oznaczana ilościowo zawartość kwasu siarkowego prawie odpowiada teorii. Pozostały przesącz alkoholu pokryształizacyjnego wykazuje znikome ślady kwasu siarkowego.

R é s u m é.

Les auteurs signalent une méthode de synthèse de la 10-oxyméta-phénanthroline en faisant agir du chlorure d'étain sur le 2,4-diaminophénol-di-chlorhydrique suivant la méthode connue de Skraup.

L'efficacité médicale du produit ainsi que celle de son dérivé sulfaté — variante du quinosole — sont ensuite discutées.

O szybkości reakcji:
 $\text{CH}_2\text{BrCOO}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{--} \longrightarrow \text{CH}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{COO}^{--} + \text{Br}^-$
 w mieszaninach rozpuszczalników
 wodno-niewodnych.

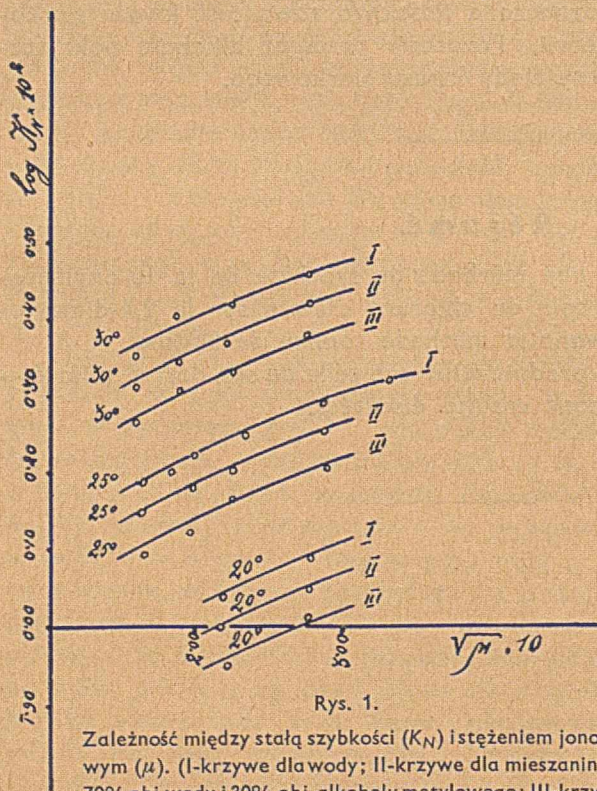
(Komunikat tymczasowy).

The velocity of the reaction:
 $\text{CH}_2\text{BrCOO}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{--} \longrightarrow \text{CH}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{COO}^{--} + \text{Br}^-$
 in mixtures of organic solvents with water.

(See page 37)

(Otrzymano 19. II. 1938 r.).

I.



Rys. 1.

Zależność między stałą szybkości (K_N) i stężeniem jonowym (μ). (I-krzywe dla wody; II-krzywe dla mieszaniny 70% obj. wody i 30% obj. alkoholu metylowego; III-krzywe dla 50% obj. wody i 50% obj. alk. metylowego). The dependence of the velocity constant (K_N) upon ionic strength. (I-curves for water; II-curves for mixture containing 30% methyl alcohol; III-curves for 50% methyl alcohol).

Szybkość reakcji:
 $\text{CH}_2\text{BrCOO}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{--} \longrightarrow$
 $\text{CH}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{COO}^{--} + \text{Br}^-$
 w wodzie oraz w mieszaninie
 wody i alkoholu metylowego.

a) Zbadano szybkość wymienionej reakcji dla rozmaitych stężeń substratów w trzech temperaturach: 20°, 25° oraz 30°. Badania przeprowadzono w czystej wodzie oraz w mieszaninach: 70% obj. wody i 30% obj. alkoholu metylowego, 50% obj. wody i 50% obj. alkoholu metylowego.

Otrzymane wyniki są przedstawione na wykresie (rys. 1).

b) Stwierdzono, że ze zwiększeniem się zawartości alkoholu metylowego do około 50% obj. CH_3OH w mieszaninie rozpuszczalników, szybkość reakcji maleje; przy więk-



szych zawartościach alkoholu (np.: 70% obj. i 80% obj.) szybkość reakcji bardzo nieznacznie wzrasta (tabl. 1).

Tablica 1.

Zmiana stałej szybkości w zależności od zawartości alk. metylowego w mieszaninie wodno-alkoholowej.

Zawartość CH_3OH w mieszaninie rozp. w % obj.	μ	K_N
0	0,0256	0,015452
30	0,0256	0,014028
50	0,0256	0,012474
70	0,0256	0,012618
80	0,0256	0,012735

c) Stwierdzono, że energia aktywacji $E_{\text{akt.}}$ wymienionej reakcji praktycznie nie ulega zmianie ze wzrostem zawartości alkoholu metylowego w mieszaninie wodno-alkoholowej (tabl. 2).

Tablica 2.

Zmiana energii aktywacji w zależności od zawartości alkoholu metylowego w mieszaninie wodno-alkoholowej.

Zawartość CH_3OH w mieszaninie rozp. w % obj.	Temperatura	$E_{\text{akt.}}$
0	20°—30°	15497
30	20°—30°	15584
50	20°—30°	15571

d) Znaleziono, że z obniżeniem się stałej dielektrycznej wody przez dodanie określonych ilości alkoholu metylowego — szybkość reakcji początkowo maleje, osiąga pewne minimum, po czym bardzo nieznacznie wzrasta. Obecnie prowadzone są badania szybkości przebiegu wymienionej reakcji w mieszaninach wodno-acetonowych.

Zakład Chemii Fizycznej Uniwersytetu
Stefana Batorego w Wilnie.

1.

Reaction velocities in water and in methyl alcohol — water mixtures.

a) The velocity of the above reaction has been studied for various concentrations of reactants at three temperatures: 20°, 25° and 30° C.

The experiments were carried out in pure water and in the following mixtures:

70 vol. % water with 30 vol. % methyl alcohol,
 50 " " " " 50 " " " "

The results obtained are given in Fig. 1 (see page 36).

b) It has been stated, that the reaction velocity decreases with increasing concentration of methyl alcohol in the mixture up to about 50 vol.%. For higher concentrations of alcohol (70 and 80 vol. %) the reaction velocity slightly increases (Table 1).

Table 1.

The change in velocity constant with increase of methyl alcohol concentration.

Concentr. of CH ₃ OH in the mixture in vol. %	μ	K_N
0	0,0256	0,015452
30	0,0256	0,014028
50	0,0256	0,012474
70	0,0256	0,012618
80	0,0256	0,012735

c) It has been found that the energy of activation of the reaction investigated practically does not change with increase of concentration of methyl alcohol (Table 2).

Table 2.

Energy of activation (E_{act}) in water—methyl alcohol mixtures of various concentration.

Concentr. of CH ₃ OH in the mixture in vol. %	Temp.	E_{act}
0	20—30	15497
30	20—30	15584
50	20—30	15571

d) It has been found, that while the dielectric constant of water is steadily lowered by addition of methyl alcohol, the reaction velocity first decreases, reaches a minimum, and then slightly increases.

Experiments on the velocity of the reaction in water — acetone mixtures are continued.

Badania nad bezpośrednim chlorowaniem pirydyny.

Ueber die direkte Chlorierung von Pyridin

(Zusammenfassung s. Seite 43)

(Otrzymano 28. II. 1938).

O ile bezpośrednio bromowanie¹⁾ i jodowanie²⁾ pirydyny należą już do reakcji szczegółowo opracowanych, kwestia bezpośredniego działania chloru na pirydynę poza próbami den Hertoga i Wibauta³⁾, które zresztą nie dały dość wyraźnych wyników, pozostała nadal nierozwiązana. Brak pozytywnych rezultatów nad bezpośrednim chlorowaniem pirydyny skierował naszą uwagę na to zagadnienie i postanowiliśmy dokładniej zająć się zbadaniem możliwości otrzymania chloropirydyn w reakcji bezpośredniego chlorowania pirydyny.

Warunki, w których brom, względnie jod podstawia wodory pierścienia pirydynowego w kierunku powstawania mono- lub dwusubstytuowanych w położeniu 2- lub 3-pochodnych pirydyny, nie mają zastosowania przy użyciu chloru. I tak den Hertog i Wibaut wykazali, że przepuszczając chlor i pary pirydyny nad azbestem w temperaturze 250^o, otrzymuje się mieszaninę różnych jedno- i dwuchloropirydyn, oraz pięciochloropirydynę, przy czym nie można kierować reakcją w ten sposób, jak to się odbywa przy bromowaniu, aby w zależności od temperatury powstawać mogły α - lub β -bromopirydyny. Przy działaniu bowiem chloru na pary pirydyny niżej 200^o reakcja w ogóle nie przebiega, wyżej 300^o — następuje zwęglenie produktów.

Podobnie ujemne wyniki otrzymaliśmy, przenosząc warunki jodowania pirydyny wobec SO₃ na reakcję bezpośredniego chlorowania pirydyny: obok dużych ilości produktów zwęglenia odzyskuje się część nieprzereagowanej pirydyny; powstawania chloropirydyny nawet w drobnych ilościach nie stwierdzono.

Wreszcie usiłowaliśmy zastosować metodę, którą Schickh, Binz i Schulz⁴⁾ chlorowali pochodne pirydyny. Mianowicie działaliśmy na roztwór pirydyny w stężonym kwasie solnym wodą utlenioną w różnych warunkach stężenia i temperatury. Próby te prowadziły zawsze do otrzymania niezmienionej pirydyny.

Pozytywne wyniki otrzymaliśmy dopiero stosując metodę Hoffmanna⁵⁾, która zmodyfikowana przez Blauba⁶⁾ pozwala na otrzymanie z dobrą wydajnością 3,5-dwubromopirydyny przez działanie bromem

na stopiony chlorowodorek pirydyny (a także 3,5-dwujodopirydyny, działając jodem na wrzący chlorowodorek pirydyny). Mianowicie, przepuszczając chlor przez wrzący chlorowodorek pirydyny w temperaturze 200° przez 8 godzin, otrzymuje się biały produkt, który zalkalizowany i poddany destylacji w strumieniu pary wodnej, przechodzi do odbieralnika jako gęsty olej, zestalający się po oziębieniu na białe, krystaliczne ciało, z którego przez odsączenie i silne wyciśnięcie oddzielić można nieznaczną ilość części oleistej. Surowy produkt, przekrystalizowany z niewielkiej ilości alkoholu, topi się w temperaturze 66°. Oznaczenie w nim chloru i azotu wskazuje, że jest to dwuchloropirydyna. Odcisnięta część oleista, z której przez silne schłodzenie wydostać można jeszcze pewne ilości dwuchloropirydyny, poddana kilkakrotnej destylacji, wrze w temperaturze 150°. Ogrzewana w rurze zatopionej z amoniakiem wobec CuSO_4 według metody, opracowanej przez Maier-Bodego⁷⁾ w temperaturze 200° przez 48 godzin, daje produkt, który okazał się identyczny z 3-aminopirydyną. Mianowicie sam produkt, jak i jego pochodna acetylowa dają pikryniany, identyczne z pikrynianami otrzymanej na innej drodze 3-aminopirydyny i jej acetylo-pochodnej (próby mieszania). Produkt, powstający przy ogrzewaniu części oleistej z amoniakiem jest więc 3-aminopirydyną, a więc otrzymana przez chlorowanie monochloropirydyna jest 3-chloropirydyną. Celem ustalenia położenia atomów chloru w otrzymanej dwuchloropirydynie, ogrzewaliśmy ją ze stężonym amoniakiem i CuSO_4 w rurze zatopionej w temperaturze 200° przez 40 godzin. Z masy poreakcyjnej wyciąga się eterem produkt, który przekrystalizowany z benzenu topi się w 111°. Zmieszany z 3,5-dwuaminopirydyną, otrzymaną na innej drodze, nie wykazał obniżenia temperatury topliwości. Podobnie i pikrynian, otrzymany z produktu o p. t. 111°, zmieszany z pikrynianem 3,5-dwuaminopirydyny topi się w tej samej temperaturze (230°). Powstający więc w reakcji dwuchloropirydyny z amoniakiem produkt jest 3,5-dwuaminopirydyną, a więc otrzymana dwuchloropirydyna jest 3,5-dwuchloropirydyną.

Na otrzymanej 3,5-dwuchloropirydynie przeprowadzono w dalszym ciągu reakcję, która u 3,5-dwubromopirydyny lub 3,5-dwujodopirydyny prowadzi do podstawienia jednego atomu bromu lub jodu grupą aminową. Ogrzewaliśmy 3,5-dwuchloropirydynę w rurze zatopionej z alkoholowym roztworem amoniaku w obecności siarczanu miedzi w temperaturze 200° przez 80 godzin: dwuchloropirydyna wymienia jeden atom chloru na grupę NH_2 . Powstający w tej reakcji produkt okazał się identyczny z 3-amino-5-chloro-pirydyną, otrzymaną przez redukcję 3-nitro-5-chloro-pirydyny chlorkiem cynawym.

3,5-dwuchloropirydyna zachowuje się więc podobnie jak analogiczna dwubromo- i dwujodopirydyna, z tą jednakże różnicą, że atom chloru o wiele trudniej ulega podstawieniu grupą NH_2 , aniżeli atom bromu czy jodu. Kiedy bowiem dla podstawienia jednego atomu bromu lub jodu w 3,5-dwubromo- lub 3,5-dwujodopirydynie stosuje się temperaturę 135°

i czas ogrzewania 20 godzin, dla wymiany atomu chloru na grupę aminową zastosować trzeba temperaturę 200° i czas 80 godzin. Podobnie jest przy reakcji ogrzewania 3-chloropirydyny i 3,5-dwuchloropirydyny z wodnym roztworem amoniaku. I tu chlor daleko trudniej podstawia się grupą aminową, aniżeli brom. Dla otrzymania aminopirydyn z bromopirydyn wystarczy temperatura 135° i czas grzania 20 godzin; dla analogicznej reakcji z chloropirydyną, podstawioną w położeniu 3- lub 3- i 5-, potrzeba czasu ogrzewania 40 godzin i temperatury 200°.

OPIS DOŚWIADCZEŃ.

3,5-dwuchloropirydyna. 30 g wysuszonej ługiem potasowym pirydyny przeprowadza się suchym gazowym chlorowodorem w chlorowoderek pirydyny i ogrzewa na łaźni metalowej do temperatury 200°. Utrzymując tę temperaturę, przepuszcza się przez stop chlorowodorku chlor, regulując szybkość przepływu w ten sposób, aby przez czas 8 godzin ilość przepuszczonego chloru wyniosła 160 g. Po upływie 8 godzin produkt zostaje przeniesiony do kolby okrągłodennej, zadany 200 cm³ wody i zubożony węglanem potasowym, po czym destyluje w strumieniu pary wodnej. Do odbieralnika przechodzi olej, który po pewnym czasie zestala się na białą krystaliczną masę. Zawartość odbieralnika chłodzi się w lodzie i sączy na lejku Büchnera, wyciskając silnie znajdujący się na sączku produkt. Oddzieloną w ten sposób dwuchloropirydynę krystalizuje się z małej ilości alkoholu i uzyskuje w ten sposób produkt biały o ostrym punkcie topliwości 66°. Wydajność: z 30 g pirydyny otrzymuje się 15 g czystej dwuchloropirydyny.

Analizy: C₅H₃Cl₂N. 0.1141 g subst., 0.2027 g AgCl (Carius);
0.0340 g subst., 2.76 cm³ N₂ (740 mm Hg, 15°).

Znaleziono: 48.17% Cl, 9.30% N.

Obliczono: 47.97% Cl, 9.46% N.

Dla oznaczenia miejsca, jakie zajmują atomy chloru w pierścieniu pirydynowym, ogrzewano 2 g dwuchloropirydyny w rurze zatopionej z 10 cm³ stężonego amoniaku i 0.2 g CuSO₄ w temperaturze 200° przez 40 godzin. Po skończonym ogrzewaniu ciecz odsąca się od zanieczyszczeń i wyciąga eterem na aparacie do ekstrakcji ciągłej. Wyciąg eterowy suszy się stopionym węglanem potasowym i odpędza rozpuszczalnik. W kolbie pozostaje olej, który trzymany w eksykatorze próżniowym pod zmniejszonym ciśnieniem krzepnie. Otrzymany w ten sposób produkt stały krystalizuje się z dużej ilości benzenu: po ostygnięciu benzenowego roztworu wypadają igły, topiące się w 111°. Mieszanina tego produktu z 3,5-dwuaminopirydyną, otrzymaną na innej drodze, nie wykazuje obniżenia temperatury topliwości; również nie otrzymujemy depresji, jeżeli zmieszamy pikrynian otrzymanego produktu (231°) z pikrynianem 3,5-dwuaminopirydyny (231°): mieszanina obu pikrynianów topi się również w 231°.

Otrzymany więc w reakcji dwuchloropirydyny z amoniakiem produkt jest 3,5-dwuaminopirydyną, a co zatem idzie, badana dwuchloropirydyna jest 3,5-dwuchloropirydyną.

3-chloro-5-amino-pirydyna. 5 g 3,5-dwuchloropirydyny ogrzewa się w rurze zatopionej z 20 cm³ nasyconego w 0° amoniakiem alkoholu metylowego i 0.5 g siarczynu miedzi jako katalizatorem przez 80 godzin w temperaturze 200°. Po skończonej reakcji odsącza się ciecz od zanieczyszczeń i drobnych ilości nieprzereagowanej dwuchloropirydyny, po czym odparowuje się do suchości. Stałą pozostałość wygotowuje się z benzenem i sączy na gorąco. Ciepły jeszcze roztwór benzenowy zadaje się ostrożnie benzyną do wyraźnego zmętnienia i pozostawia w spokoju do krystalizacji. Po ostygnięciu wypada biały krystaliczny osad (0,8 g), który, odsączony i dwukrotnie przekrystalizowany z mieszaniny benzenu i benzyny, topi się w temperaturze 81—82°. Alkoholowy roztwór otrzymanego produktu daje z kwasem pikrynowym żółty, krystalizujący się w formie błyszczących blaszek pikrynian, który przekrystalizowany z alkoholu, topi się w 209°. Zmieszany z pikrynianem 3-chloro-5-amino-pirydyny, otrzymanej na innej drodze, nie wykazuje depresji. Podobnie i sam związek zmieszany z 3-chloro-5-amino-pirydyną, otrzymaną przez redukcję 3-chloro-5-nitro-pirydyny nie wykazuje obniżki temperatury topliwości. Powstający zatem w reakcji, 3,5-dwuchloropirydyny z alkoholowym amoniakiem związek jest 3-chloro-5-amino-pirydyną.

3-chloropirydyna. Przesącz po oddzieleniu surowej dwuchloropirydyny, zawierający na dnie naczynia substancję oleistą, wyciąga się eterem, odpędza rozpuszczalnik i pozostałość poddaje frakcjonowanej destylacji. Główna ilość destyluje w temperaturze ok. 150° i przedstawia się jako dość ruchliwa ciecz o silnym charakterystycznym zapachu. Wydajność ok. 6 g. Ponieważ związek o takich własnościach i otrzymany w tych warunkach może być tylko monochloropirydyną, przeprowadzono go od razu w aminopirydynę, nie zajmując się jego analizą. Mianowicie 5 g produktu zatopiono w rurze z 10 cm³ stężonego amoniaku i 0.5 g CuSO₄, po czym ogrzewano przez 40 godzin w temperaturze 200°. Masę poreakcyjną odsączono od zanieczyszczeń i ekstrahowano eterem. Odpędzono rozpuszczalnik i pozostałość częściowo przeprowadzono w pikrynian, częściowo zaś acetylowano bezwodnikiem octowym i uzyskaną w ten sposób acetylo pochodną przeprowadzono w pikrynian. Okazało się, że zarówno pikrynian samego produktu jak i pikrynian jego acetylowej pochodnej są identyczne z pikrynianem 3-aminopirydyny i 3-acetyloaminopirydyny (próby mieszania). Stąd wniosek, że tworzący się w reakcji chloropirydyny z amoniakiem związek jest 3-aminopirydyną, a powstająca przy chlorowaniu pirydyny chloropirydyna jest 3-chloropirydyną.

Zusammenfassung.

Unter Anwendung eines Verfahrens, welches der Bromierungsmethode von Hoffmann-Blau nachgebildet war, wurde die direkte Chlorierung des Pyridins untersucht. In ziemlich günstiger Ausbeute (15 g aus 30 g Pyridin) entsteht dabei 3,5-Dichlorpyridin neben etwas 3-Chlorpyridin. Die Konstitution der beiden Chlorderivate wurde durch Überführen in 3,5-Diaminopyridin bzw. 3-Aminopyridin nach dem Verfahren von Maier-Bode aufgeklärt. Erhitzen von 3,5-Dichlorpyridin mit methylalk. Ammoniak in Gegenwart von CuSO_4 führt hier ebenso wie beim 3,5-Dibrompyridin zu einer partiellen Aminierung: es entsteht 3-Chlor-5-amino-pyridin. Bei allen Aminierungsreaktionen machte sich die viel geringere Beweglichkeit des Chloratoms in 3-Stellung gegenüber den Bromatomen bemerkbar, indem der Ersatz des Chloratoms durchweg einer höheren Temperatur und einer längeren Reaktionszeit benötigte.

PRZYPISY.

1) A. W. Hofmann, B. **12**, 984 (1879); B. **16**, 586 (1883); Blau, M. **10**, 372 (1889); E. Koenigs, Gerdes i Sirot B. **61**, 1022 (1928); Maier-Bode B. **69**, 1535; H. den Hertog i Wibaut Rec. **51**, 381 (1932). 2) Z. Rodewald i E. Płazek B. **70**, 1159 (1937). 3) den Hertog i Wibaut, Rec. **51**, 940 (1932). 4) O. v. Schickh, A. Binz i A. Schulz, B. **69**, 2597 (1936). 5) A. W. Hofmann, B. **12**, 984 (1879). 6) Blau, M. **10**, 372 (1889). 7) Maier-Bode, B. **69**, 1535 (1936).

Lwów, luty 1938 r.

Katedra Chemii Ogól. Wydz. Rol.-Las.
Politechniki Lwowskiej.

KSIAŻKI NADESŁANE DO REDAKCJI.

Spawacz, dwumiesięcznik, wydawnictwo Stowarzyszenie dla Rozwoju Spawania i Cięcia Metali w Polsce, Warszawa, Zgoda 10, format A5, prenumerata 2 zł rocznie.

Ukazał się numer pierwszy czasopisma *Spawacz*, przeznaczony dla spawaczy i majstrów spawalniczych. Czasopismo to, poświęcone spawaniu elektrycznemu i acetylenowemu, ma za zadanie dokształcanie niższego nadzoru technicznego i spawaczy.

O nadzwyczajnym rozwoju spawania w przemyśle polskim świadczy wzrost ilości spawaczy, których przed 10 laty było w Polsce około 500, a obecnie liczba ich wynosi około 8000. Ponieważ w żadnej może gałęzi techniki postęp nie idzie tak szybkim krokiem jak w spawalnictwie, konieczność dokształcania spawaczy jest zagadnieniem jeszcze bardziej palącym niż dokształcanie rzemieślników w innych zawodach; dlatego zjawienie się tego czasopisma należy powitać z uznaniem i życzyć mu jak największego rozwoju.

Nader bogata treść (40 str. druku), liczne ilustracje i estetyczny wygląd czasopisma, oraz niska cena prenumeraty (2 zł rocznie) zapewni niewątpliwie czasopismu duży popyt wśród sfer rzemieślniczych.

Pierwszy zeszyt wydawnictwa *Spawacz* jako okazowy jest wysyłany bezpłatnie wszystkim spawaczom. Właściciele przedsiębiorstw i kierownicy warsztatów na żądanie zwrócone do Redakcji *Spawacza* (Warszawa, Zgoda 10) otrzymują niezbędną ilość egzemplarzy dla rozdania wszystkim swoim spawaczom.

Prof. dr Stanisław Weil: *Chemia organicznych środków leczniczych*. Lwów. Wydawnictwo Zakładu Narodowego Im. Ossolińskich. 1937. Str. 588.

Prof. dr E. Bekier: *O szybkości rozpuszczania się metali*. Odbitka z czasopisma *Przegląd Techniczny*. Warszawa. 1937. Str. 22.

SPROSTOWANIE.

W pracy: W. Iwanowski i C. Grabowska: *Racjonalna metoda oznaczania cukrów w ziarnie, mące i cieście* (Roczniki Chem. 17, 398 (1937)) zostały przez autorów pominięte nazwiska współpracowników studentów (obecnie już inżynierów). Na życzenie prof. W. Iwanowskiego wymieniamy je na tym miejscu: Laskowska Irena, Kotschedoff Irena, Fijałkowska Janina, Ceglińska Maria i Wojnarowska Helena.

OD REDAKCJI. NA MOCY UCHWAŁ ZARZĄDU GŁÓWNEGO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO:

ROCZNIKI CHEMII ZAMIESZCZAJĄ: 1. Prace oryginalne zawierające opisy i wyniki badań nie ogłoszonych poprzednio drukiem, których Autorzy (jeden ze Współautorów) są członkami Polskiego Towarzystwa Chemicznego, jak również prace wyróżnione i nagrodzone przez Instytucje (Fundacje), będące członkami Towarzystwa. 2. Prace referatowe wygłoszone jako odczyty przez Prelegentów zaproszonych przez Zarząd Pol. Tow. Chem. Prace ogłoszone w językach obcych mogą być drukowane w Rocznikach Chemii w skróceniu (autoreferaty, referaty). Materiał jest drukowany w kolejności nadsyłania do Redakcji; w przypadkach wyjątkowych (komunikaty tymczasowe) — w bieżącym zeszycie Roczników Chemii.

Prace są ogłaszane bezpłatnie. Jeżeli jednak długość tekstu, bez streszczenia w języku obcym, przekroczy 8 stron druku, lub praca zawiera ponad 160 cm² klisz kreskowych (120 cm² klisz siatkowych), Autorowi przypada do opłacenia część kosztów jej ogłoszenia, w wysokości 60% należności za nadliczbowe strony druku i klisze. Za druk prac doktorskich (do 24 stron druku) Autorzy będą proszeni o pokrycie kosztów druku stron nadliczbowych tekstu itp. w całości i o wpłacenie tej należności przed odbiorem odbitek autorskich.

Redakcja nie może ogłaszać prac dzielonych na części, które nie obejmują całości kształtu 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. Korekty autorskie sankcjonują ostatecznie tekst i formę artykułu. Autorzy proszeni są o ich podpisywanie.

AUTORZY proszeni są o możliwie zwięzłe i treściwe pisanie PRAC, z pominięciem w pracach doktorskich szczegółowego omawiania historii i literatury przedmiotu. Do prac należy dołączyć streszczenie (może być szczegółowe) w języku obcym: angielskim, francuskim, niemieckim. W wybranym przez Autora języku winny być 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. ROBERSON, J. Chem. Soc. 94, 1241 (1909); A. F. FOURCROY, Ann. Chim. Phys. [1] 21, 189 (1797); I. H. VAN 'T HOFF, Z. Physik. Chem. 16, 411 (1895); O. WALLACH, F. I. P. O. N. T., B 28, 2714 (1895). Prace cytowane parokrotnie winny być podane w przypisach raz jeden, a wszystkie odnośniki do nich posiadać ten sam numer.

AUTORZY proszeni są o nadsyłanie prac 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|

RYUNKI, możliwie najprostsze, winny być wykonane starannie, czarnym tuszem na oddzielnych kartkach białego papieru rysunkowego liniami o grubości 1 mm; najmniejsza dopuszczalna wielkość cyfr i liter napisów umieszczonych na rysunkach wynosi 6 mm.

CENNIK: Druk nadliczbowej strony tekstu (2950 znaków lub ich miejsce) zł 13,50. Klisze: 1 cm² kliszy kreskowej gr 6, kliszy siatkowej gr 8.

NALEŻNOŚĆ od Autorów prac doktorskich będą obliczane według pełnych stawek powyższego cennika, a za druk prac pozostałych w 60% ich wysokości.

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 na nich specjalnym tekstem — za dopłatą dalszych zł 5,—.

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 CZYNNĄ — od 10-ej do 14-ej, w soboty od 10-ej do 13-ej.

ROCZNIKI CHEMII

(ANNALES SOCIETATIS CHIMICAE POLONORUM)

Vol. 18 N-o 1—2
January-February 1938.

Band 18, Heft 1—2
Januar-Februar 1938.

Tome 18, N-o 1—2
Janvier-Février 1938.

CONTENTS:

INHALT:

SOMMAIRE:

B. MÉMOIRES:

Pg.

- | | |
|--|----|
| 1. <i>I. Chmielewska</i> : Studien über den Farbstoff der roten Rübe. I. | 1 |
| 2. <i>E. Bekier</i> und <i>S. Grażewicz</i> : Über die Auflösungsgeschwindigkeit des metallischen Magnesiums in wässrigen Ammoniumchlorid-Lösungen. II. | 9 |
| 3. <i>A. Wróbel</i> : Zur Frage der Kondensation der Arylamide mit dem Diacetylweinsäureanhydrid. (Berichtigung) | 16 |
| 4. <i>W. Jacek</i> : Über die Auflösungsgeschwindigkeit zerkleinerter Stoffe. VI. | 18 |
| 5. <i>W. Jacek</i> : Über die Auflösungsgeschwindigkeit zerkleinerter Stoffe. VII. | 24 |
| 6. <i>J. S. Turski</i> et <i>H. Klein</i> : Sur la 10-oxy- <i>m</i> -phénantroline | 31 |
| 7. <i>L. Filipczyk</i> : The velocity of the reaction $\text{CH}_2\text{BrCOO}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{--} \rightarrow \text{CH}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{COO}^- + \text{Br}^-$ in mixtures of organic solvents with water | 36 |
| 8. <i>Z. Rodewald</i> und <i>E. Płazek</i> : Über die direkte Chlorierung von Pyridin | 39 |
| C. NEW BOOKS. NEUE BÜCHER. LIVRES PARUS | 44 |