

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

T R E Ś Ć :

B. PRACE:	Str.
9. K. Jabłczyński: Kinetyka koagulacji koloidów	45
10. O. Achmatowicz i K. Lindenfeld: O produktach chlorowania β -metylonaftalenu	69
11. O. Achmatowicz i K. Lindenfeld: O katalitycznym uwodornieniu czwartorzędowych soli amoniowych	75
12. O. Achmatowicz i W. Uziębło: Alkaloidy widłaka babimoru (<i>Lycopodium clavatum</i> L	88
13. Z. Rodewald: O powstawaniu 3,5-dwujodo-2 (4)-oksyperydyny z 2-chlorowcopochodnych pirydyny	96
14. L. Filipczyk: Pewne własności wodnych roztworów ksantogenianu sodowego	103
15. S. Gawrych: O strukturze krystalicznej czarnego chloru rtęciowego zasadowego $2\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$	107
16. B. Bobrański: O działaniu chloru siarczku na tlenek chinoliniowy	112
17. 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 tymcz.)	117
18. W. Lampe i J. Świdorski: Synteza dwuferuloilo- α , β -etanu (homologu kurkuminy)	120
19. T. Urbański i J. Giedroyc: O nitrowaniu fenylo-nitrometanu i o nowym izomerze trójnitrotoluenów	125
C. POLSKA BIBLIOGRAFIA CHEMICZNA ZA ROK 1936	131

Zeszyt zamknięto dnia 6 maja 1938 r.

DO DNIA 21. V. 1938 R. NADEŚLANO DO REDAKCJI NASTĘPUJĄCE PRACE:

30. IV. 1938: Polska bibliografia chemiczna za rok 1937.
 18. V. 1938: L. Filipczyk: O dokładności oznaczania stężenia roztworu tiosiarczanu, sporządzonego w mieszaninie rozpuszczalników wodno-niewodnych.

Do niniejszego zeszytu dołączono tablicę ciężarów atomowych i izotopów 1937 r.

CIĘŻARY ATOMOWE I IZOTOPY R. 1937.

Izotopy w porządku zmniejszających się ich zawartości w pierwiastku.

L. p.	Pierwiastek	Ciężar atomowy	L. p.	Pierwiastek	Ciężar atomowy
1	Wodór H	1,0078 (1, 2)	49	Ind In	114,76 (115, 113)
2	Hel He	4,002 (4)	50	Cyna Sn	118,70 (120, 118, 116, 119, 117, 124, 122, 112, 114, 115)
3	Lit Li	6,940 (7,6)	51	Antymon Sb	121,76 (121, 123)
4	Beryl Be (Gl)	9,02 (9)	52	Tellur Te	127,61 (130, 128, 126, 125, 124, 122, 123, 120)
5	Bor B	10,82 (11, 10)	53	Jod J (I)	126,92 (127)
6	Węgiel C	12,01 (12, 13)	54	Ksenon X	131,3 (129, 132, 131, 134, 136, 130, 128, 126, 124)
7	Azot N	14,008 (14, 15)	55	Cez Cs	132,91 (133)
8	Tlen O	16,0000 (16, 18, 17)	56	Bar Ba	137,36 (138, 137, 136, 135, 134, 132, 130)
9	Fluor F	19,00 (19)	57	Lantan La	138,92 (139)
10	Neon Ne	20,183 (20, 22, 21)	58	Cer Ce	140,13 (140, 142, 138, 136)
11	Sód Na	22,997 (23)	59	Prazeodym Pr	140,92 (141)
12	Magnez Mg	24,32 (24, 25, 26)	60	Neodym Nd	144,27 (142, 144, 146, 143, 145, 148, 150)
13	Glin Al	26,97 (27)	62	Samar Sm	150,43 (152, 154, 147, 149, 148, 150, 144)
14	Krzem Si	28,06 (28, 29, 30)	63	Europ Eu	152,0 (151, 153)
15	Fosfor P	31,02 (31)	64	Gadolin Gd	156,9 (156, 158, 155, 157, 160)
16	Siarka S	32,06 (32, 34, 33)	65	Terb Tb	159,2 (159)
17	Chlor Cl	35,457 (35, 37)	66	Dysproz Dy	162,46 (164, 162, 163, 161)
18	Argon A	39,944 (40, 36, 38)	67	Holm Ho	163,5 (165)
19	Potas K	39,096 (39, 41, 40)	68	Erb Er	167,64 (166, 168, 167, 170)
20	Wapń Ca	40,08 (40, 44, 42, 43)	69	Tul Tu(Tm)	169,4 (169)
21	Skand Sc	45,10 (45)	70	Iterb Yb	173,04 (174, 172, 173, 176, 171)
22	Tytan Ti	47,90 (48, 46, 47, 50, 49)	71	Lutec Lu	175,0 (175)
23	Wanad V	50,95 (51)	72	Hafn Hf(Ct)	178,6 (180, 178, 177, 179, 176)
24	Chrom Cr	52,01 (52, 53, 50, 54)	73	Tantal Ta	180,88 (181)
25	Mangan Mn	54,93 (55)	74	Wolfram W	184,0 (184, 186, 182, 183)
26	Żelazo Fe	55,84 (56, 54, 57, 58)	75	Ren Re	186,31 (187, 185)
27	Kobalt Co	58,94 (59, 57)	76	Osm Os	191,5 (192, 190, 189, 188, 186, 187)
28	Nikiel Ni	58,69 (58, 60, 62, 61, 64)	77	Iryd Ir	193,1 (193, 191)
29	Miedź Cu	63,57 (63, 65)	78	Platyna Pt	195,23 (195, 196, 194, 198, 192)
30	Cynk Zn	65,38 (64, 66, 68, 67, 70)	79	Złoto Au	197,2 (197)
31	Gal Ga	69,72 (69, 71)	80	Rtęć Hg	200,61 (202, 200, 199, 201, 198, 204, 196, [197], 203)
32	German Ge	72,60 (74, 72, 70, 73, 76)	81	Tal Ta	204,39 (205, 203)
33	Arsen As	74,91 (75)	82	Ołów Pb	207,21 (208, 206, 207, 204, [203], [205], [209], [210])
34	Selen Se	78,96 (80, 78, 76, 82, 77, 74)	83	Bizmut Bi	209,00 (209)
35	Brom Br	79,916 (79, 81)	90	Tor Th	232,12 (232)
36	Krypton Kr	83,7 (84, 86, 83, 82, 80, 78)	92	Uran U	238,07 (238, 235)
37	Rubid Rb	85,48 (85, 87)			
38	Stront Sr	87,63 (88,86,87,84)			
39	Itr Y	88,92 (89)			
40	Cyrkon Zr	91,22 (90, 92, 94, 91, 96)			
41	Niob Nb	92,91 (93)			
42	Molibden Mo	96,0 (98,96,95,92, 94, 100, 97)			
44	Ruten Ru	101,7 (102, 101, 104, 100, 99, [98], 96)			
45	Rod Rh	102,91 (103, 101)			
46	Pallad Pd	106,7 (104, 105, 106, 108, 110, 102)			
47	Srebro Ag	107,880 (107, 109)			
48	Kadm Cd	112,41 (114, 112, 110, 111, 113, 116, 106, 108)			

KOMUNIKAT

Protektorat nad IV Zjazdem Chemików Polskich, który odbędzie się w Wilnie od dnia 29/6 do 2/7 1938 r., przyjął Pan PREZYDENT RZECZY-POSPOLITEJ Polskiej Prof. Dr IGNACY MOŚCICKI.

Równocześnie w ramach Zjazdu odbędzie się uroczysty obchód dla uczczenia stułetniej rocznicy śmierci Jędrzeja ŚNIADECKIEGO.

TYMCZASOWY PROGRAM ZJAZDU.

Środa 29 czerwca 1938 r.

Przedpołudnie: Zwiedzanie miasta i dorocznego jarmarku (kiermaszu) regionalnego św. Piotra i Pawła.

15.30 Posiedzenie Rady Zjazdu.

16.30 Inauguracja Zjazdu.
Odczyt prof. dr Tadeusza Miłobędzkiego:
„Nowa chemia dawnych typów“.

19.30 Litania w Ostrej Bramie.

20.15 Złożenie hołdu na ROSSIE.

21.15 Herbatka.

Czwartek dn. 30 czerwca.

9—11.30 Posiedzenia sekcij.

12.00 Akademia ku czci Jędrzeja ŚNIADECKIEGO. (urządzona przez Uniwersytet Stefana Batorego w Wilnie).
Zagajenie Jego Magnificencji Księdza Rektora Uniwersytetu Stefana Batorego Aleksandra Wóycickiego.
Przemówienia: Prof. dr h. c. Kazimierza Sławińskiego
prof. dr Aleksandra Januszkiewicza.

17.30 Uroczyste posiedzenie Zjazdu Chemików i Fizjologów Polskich poświęcone twórczości Jędrzeja Śniadeckiego.

Przemówienia: Prof. dr Wiktora Lampego: „Jędrzej Śniadecki i Jego działalność chemiczna“

Prof. dr Włodzimierza Mozołowskiego: „Jędrzej Śniadecki jako fizjolog“.

- 19.45 Pochód na kopczyk J. Śniadeckiego (urządza Uniwersytet Stefana Batorego w Wilnie).

Piątek 1 lipca.

- 9.00 Plenarne posiedzenie sekcji chemii nieorganicznej.
Odczyt prof. dr Wiktora Jakóba: „Chemia nieorganiczna w dobie współczesnej i jej stosunek do nauk pokrewnych“.
- 10.15—13.15 Posiedzenia sekcji.
- 15.15—17.45 Posiedzenia sekcji.
- 18.00 Plenarne posiedzenie sekcji chemii przemysłowej.
Odczyt dyr. inż. Edmunda Treпки: „Postępy techniczne polskiego przemysłu chemicznego w ostatnim pięcioleciu“.

Sobota 2 lipca.

- 9.00 Plenarne posiedzenie sekcji chemii fizycznej.
Odczyt prof. dr Alicji Dorabalskiej: „Oblicze współczesnej chemii fizycznej za granicą i w Polsce“.
- 10.15—13.15 Posiedzenia sekcji.
- 15.15 Plenarne posiedzenie sekcji chemii organicznej.
Odczyt prof. dr Jerzego Suszki: „Dążenia i zdobycze chemii organicznej w okresie powojennym“.
- 17.00 Plenarne posiedzenie Zjazdu.
Odczyt inż. Eugeniusza Bergera: „O ważniejszych materiałach zastępczych“.
- 18.30 Zamknięcie Zjazdu.
- 21.00 Herbatka pożegnalna.

Niedziela 3 lipca.
Wycieczki.

ZNIŻKI KOLEJOWE. Uczestnikom Zjazdu Ministerstwo Komunikacji przyznało 50% zniżki kolejowej za okazaniem kart uczestnictwa, które Lokalny Komitet Wykonawczy prześle w pierwszych dniach czerwca wszystkim członkom Zjazdu.

ZAKWATEROWANIE. Członkowie Zjazdu, którzy życzą sobie zarezerwować pokoje w hotelach, domach prywatnych lub schroniskach, proszeni są o najrychlejsze zakomunikowanie pod adresem: Lokalny Komitet Wykonawczy, Wilno, ul. Nowogródzka 22, następujących danych: 1. data przyjazdu, 2. czas pobytu w Wilnie, 3. kategoria hotelu, względnie ceny, w jakich pragnęliby mieć pokój.

WYCIECZKI.

Lokalny Komitet Wykonawczy projektuje dla uczestników Zjazdu i osób towarzyszących zorganizowanie zwiedzania miasta oraz następujących wycieczek:

1. Zwiedzanie miasta — środa i czwartek przed południem.
2. Wyjazd statkiem do Werek — czwartek 18.30 i piątek 16—19.
3. Wyjazd autobusem do Trok — piątek i sobota od 9 do 14.
4. Wyjazd autobusem nad jezioro Narocz — niedziela, wycieczka całodzienna.
5. Wyjazd do Zułowa — sobota 9—16.

Wycieczki odbędą się w razie zgłoszenia się dostatecznej liczby osób. Koszty wycieczek będą podane w Wilnie.

EPIDIASKOPY.

W salach posiedzeń plenarnych i sekcyjnych Prelegenci będą mieli do dyspozycji epidiascopy.

INFORMACJE.

Wszelkich informacji, dotyczących Zjazdu, udziela Lokalny Komitet Wykonawczy. Adres do 20 czerwca rb.: Lokalny Komitet Wykonawczy, Wilno, Nowogródzka 22; od 20 czerwca do zakończenia Zjazdu: Lokalny Komitet Wykonawczy, Wilno, Uniwersytecka nr 3, I-sza Sala wykładowa w gmachu głównym Uniwersytetu Stefana Batorego.

Oprócz tego w czasie Zjazdu będzie uruchomiony na dworcu kolejowym w Wilnie kiosk informacyjny, gdzie przybywający uczestnicy Zjazdu otrzymają koperty zawierające program Zjazdu, przewodnik po Wilnie, adres kwatery itp.

KOMUNIKAT

Główny Komitet Wykonawczy IV Zjazdu Chemików w Wilnie podaje do wiadomości informacje o warunkach zakwaterowania:

A. Hotele pierwszego rzędu: cena za pokój	1-osob.	od 3.50 do	8.50 zł
„ „ „	2- „ „	5.50 „	18.— zł
B. Hotele niższej kategorii	„ „ „	1- „ „	3.— „ 4.50 zł
„ „ „	2- „ „	5.— „	7.— zł
C. Schroniska (sale wspólne):			
„Wilia“, Uniwersytecka 9	łóżka	1.20 zł,	sienniki 1.— zł
SS. Bernardynek, Św. Anny 13	„	1.20 „	„ 1.— zł
OO. Karmelitów, Ostrobramska 12	„	1.— „	„ 0.70 zł

U W A G A: Wobec ograniczonej ilości miejsc w hotelach i schroniskach, rezerwowanie winno mieć miejsce najpóźniej na 2 tygodnie przed terminem Zjazdu i wyłącznie na podstawie wpłaconych zadatków w wysokości 50% za cały pobyt.

Kinetyka koagulacji koloidów*)

La vitesse de coagulation des colloïdes.

Oficjalnym założycielem chemii koloidów był G r a h a m w 1858 r.; rozdzielił on ciała na *krystaloidy*, dyfundujące przez przepony (pergamin, pęcherz) i na *koloidy*, nieposiadające tej właściwości; pierwsze, statycznie trwałe, miały być podstawą przyrody martwej; drugie, znajdujące się w stanie nietrwałym, dynamicznym, byłyby przedstawicielami materii żywej. Jest to pogląd niesłuszny; złoto np. koloidalne składa się z kryształków o krawędzi ok. 10 atomów; po strąceniu daje takie same widmo roentgenowskie, jak złoto zwykłe. Typowy krystaloid — chlorek sodowy — można otrzymać w postaci koloidu, jeśli się go strąci w rozczynniku, w którym się nie rozpuszcza, np. w alkoholu, eterze. Natomiast hemoglobina, tak zwany „koloid organiczny“, daje dobrze utworzone kryształy; także białko można przeprowadzić w stan krystaliczny. Nie ma dwóch różnych typów materii; wyraz koloid oznacza jedynie stan rozproszenia materii w jakimś środowisku; każde ciało, czy to nieorganiczne, czy organiczne, czy krystalizujące się albo bezkształtne, a także każde ciało stałe, ciekłe, czy gazowe może być przeprowadzone w stan koloidalny w ośrodku, w którym się nie rozpuszcza.

Przedstawmy stany rozproszenia według wielkości ziaren (p. rys. 1), począwszy od atomów, a skończywszy na grubych cząstkach, a otrzymamy nieprzerwany łańcuch, w którym — według propozycji W o. O s t w a l d a — wycinek od 10 do 1000 Å**) stanowić ma obszar roztworów koloidalnych; ziarna o promieniu mniejszym od 10 Å należą do roztworów właściwych; ziarna zaś większe od 1000 Å — do zawiesin. Widzialność ziaren w mikroskopie zwykłym dosięga najniższej granicy — 2000 Å; niżej, aż do 50 Å, ziarna noszą nazwę submikronów i dają się dostrzegać w ultramikroskopie; jeszcze mniejsze ziarna, aż do 10 Å, stanowią amikrony i są niedostrzegalne nawet w ultramikroskopie.

Z tej ciągłości stanów rozproszenia wynika bezpośrednio, że roztwory koloidalne winny wykazywać wszystkie własności roztworów właściwych, jak ruch cząsteczkowy, ciśnienie osmotyczne, zdolność do jonizacji itd.; a także, granicząc z zawiesinami, zachowywać się podobnie do zawiesin, dawać więc zjawisko T y n d a l l a, odwirowywać się itd.

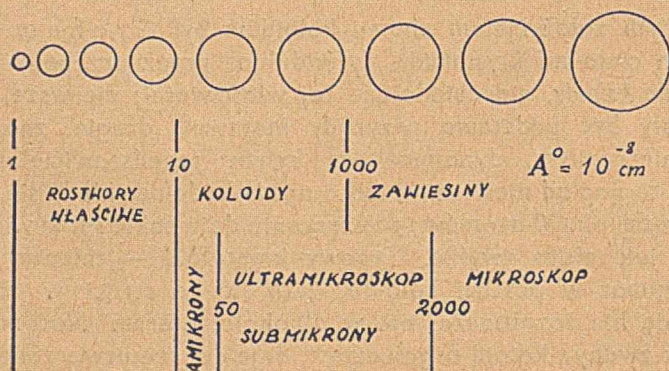
Koloidy — to duże cząsteczki albo jony; ciężar cząsteczkowy ich wynosi tysiące; według pomiarów S v e d b e r g a z pomocą ultrawirówki —

*) Odczyt, wygłoszony na Walnym Zgromadzeniu Pol. Tow. Chem. w dn. 29 stycznia 1938 r.

**) Å = Ångström = 10^{-8} cm = 0,1 m μ .

setki tysięcy jednostek $\frac{1}{16}O$. Także liczba ładunków elektrycznych jest bardzo duża; Pauli np. oblicza ładunek pojedynczego ziarna złota koloidalnego na 40 000 jednostek elektronowych¹⁾.

STANY ROZPROSZENIA



Rys. 1.

Podział koloidów. Zależnie od rozczynnika — fazy rozpraszającej — rozróżniamy: aerosole (w powietrzu), hydrosole (w wodzie), alkosole (w alkoholu) itd.; a znów, zależnie od ciała rozpraszanego: suspensoidy (ciało stałe) i emulsoidy (ciało ciekłe). Także zależnie od stanu powierzchni między rozczynnikiem a ciałem rozproszonym odróżniamy: hydrofoby (liofoby), jeśli ta granica urywa się raptownie, np. w koloidalnych roztworach metali, lub też hydrofile (liofile), gdy to przejście jest stopniowe, tj. gdy rozczynnik wnika w głąb ziarna, np. roztwory żelatyny, białka.

Przedmiotem badań moich i współpracowników były dwa rodzaje koloidów: wodzian żelazowy: $xFe_2O_3 \cdot yH_2O$ lub krócej $Fe(OH)_3$ i siarczki As_2S_3 , Sb_2S_3 a także CdS ; wszystkie one należą do suspensoidów i hydrofobów.

Sposoby otrzymywania. Na ogół jest wiele sposobów wytwarzania roztworów koloidalnych: rozpylanie prądem, strącanie chemiczne, dializa soli, peptyzacja osadów. Niektóre ciała, jak żelatyna, białko, dekstryna, guma arabska, rozpuszczone w wodzie, od razu dają cząstki o wymiarach koloidów; ciała te zwie się niesłusznie koloidami organicznymi.

A. Dla otrzymania koloidalnego $Fe(OH)_3$ rozpuszczano 20—30 g kupnego Ferrum oxyd. dial. (Mercka) w litrze wody; $\frac{1}{3}$ część roztworu strącano rozcieńczonym amoniakiem i osad po starannym przemyciu wodą rozpuszczano w pozostałych $\frac{2}{3}$ częściach; czynność tę powtarzano jeszcze raz, a czasami i dwukrotnie. Roztwór był ciemnobrązowy, przezroczysty, z lekką opalizującą w świetle odbitym; zawierał dużo jeszcze chloru; stosunek atomowy Fe : Cl wahał się w granicach 1 : 4 do 8. Według Lottermosera tylko część Cl (ok. 25%) znajduje się w cieczy, jako

jon Cl^- ; reszta związana jest z ziarnem w postaci silnie zasadowego chlorku żelazowego. Do niektórych pomiarów oczyszczaliśmy Ferrum oxyd. dial. przez długotrwałą dializę (ok. 2 tygodni) celem usunięcia nadmiaru chloru. P a u l l i do otrzymania możliwie czystego koloidalnego wodzianu żelazowego stosuje elektrodializę. Najłatwiej otrzymuje się czysty koloid sposobem J. L i s i e c k i e g o²⁾ przez strącenie amoniakiem $Fe(OH)_3$ z $FeCl_3$, kilkakrotne odwirowanie osadu z wodą i speptyzowanie go albo kwasem solnym, albo chlorkiem żelazowym; warunkiem jest szybkie przeprowadzenie tych czynności, aby wodzian żelazowy nie odwodnił się; J. L i s i e c k i otrzymał na tej drodze koloidalne roztwory wodzianu chromowego i niklowego.

W miarę usuwania Cl^- koloid $Fe(OH)_3$ staje się bardzo wrażliwy na elektrolity i strąca się przez nie prawie momentalnie; pomiar kinetyki koagulacji tak czułych roztworów staje się już niemożliwy.

B. Siarczki arsenu i antymonu stanowiły od lat wielu ulubiony temat badań; otrzymuje się je przez wprowadzenie siarkowodoru do roztworów arseniku (2g/l), emetyku (1g/l) i usunięcie nadmiaru H_2S przez wodór. K s. W. B i a ł e k wytwarzał koloidalny CdS , strącając najpierw siarczek z octanu kadmowego (0,025 n $Cd/2$), a następnie peptyzując osad siarkowodorem; nadmiar H_2S usuwał wodorem.

Sporo pomiarów dawniejszych z siarczkami wykonywano w dostępie powietrza. Już F r e u n d l i c h przekonał się, że koloidalny As_2S_3 , pozostawiony w naczyniu otwartym w ciągu 3 miesięcy, utlenił się w ilości około 12%. M. Ś w i d e r s k a przepuszczała powietrze przez koloid As_2S_3 ; już po 6 godzinach, a bardziej jeszcze po 24 godz. roztwór jaśniał; po strąceniu As_2S_3 chlorkiem amonu w przesączu okazało się dość dużo H_2SO_4 i H_3AsO_3 , a w osadzie S. Podobnie, według badań W. K o s t a n e c k i e j, choć nieco powolniej, utleniał się Sb_2S_3 . P. W a r s z a w s k a przekonała się, że CuS w tych warunkach utlenia się szybko na $CuSO_4$. Toteż wiele z dawniejszych pomiarów z siarczkami należy przyjmować z zastrzeżeniem.

Aby uniknąć tego zarzutu, przechowywaliśmy roztwory siarczków w atmosferze wodorowej; tylko podczas pomiaru kinetyki badany roztwór stykał się z powietrzem w ciągu kilkunastu minut.

Nadmiar siarkowodoru, konieczny do utrzymania siarczków w stanie koloidu, oznaczaliśmy przez miareczkowanie jodem zarówno siarczku, np. CdS , jak i H_2S ; miareczkowanie idzie bardzo dobrze; po odjęciu jodu, zużytego na CdS (zawartość Cd w roztworze była znana), resztę przeliczono na wolny H_2S .

Powstawanie ładunków. Ziarna koloidów są naładowane elektrycznie; jedne, jak $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, niosą ładunek dodatni; inne, jak Pt, Au, S, siarczki, są ujemne. Dwie są teorie powstawania ładunków.

1. Według B a n c r o f t a, W o. O s t w a l d a, F r e u n d l i c h a i innych ziarna ładują się na skutek sorpcji jonów, zawartych w roztworze; naprzykład:

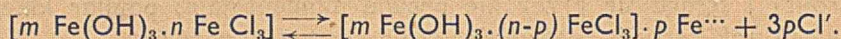


albo

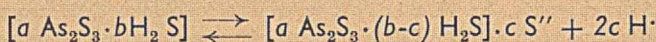


Ziarna osadów nabierają ładunków i wskutek siły odpychającej przechodzą do roztworu; jony Fe^{+++} lub S'' są tu peptyzatorami, a również i stabilizatorami, np. H_2S względem CdS (p. wyżej).

2. K o l t h o f f, P a u l i i inni przyjmują natomiast, że ciało rozproszone jest złożonym związkem chemicznym, które częściowo wysyła jony i łąduje się, jak zwykłe elektrolity; koloidalny wodzian żelazowy ma być zasadowym chlorkiem, który część chloru wysyła, jako jon Cl' (ok. 25%); resztę zaś (ok. 75%) zatrzymuje wewnątrz ziarna; a więc:



Podobnież siarczki tworzą z siarkowodorem siarkokwasy, które dopiero wtedy jonizują się:



Pogląd ten ma też dużo słuszności, lecz nie wyjaśnia, dlaczego Pt, Au łądują się w wodzie odjemnie, choć nie tworzą z nią żadnych związków.

Spór pomiędzy zwolennikami poglądów 1 i 2 mimo licznych badań nie jest rozstrzygnięty; obie teorie łądowania są słuszne, oczywiście każda do poszczególnego przypadku.

Koagulacja. Koloid jest trwały tylko dzięki swym ładunkom, nie pozwalającym na zbijanie się ziaren; jeśli się te ładunki zniszczy, np. przez dodanie elektrolitu, następuje koagulacja czyli strącanie się koloidu. Już H a r d y wyraził pogląd, że koagulację dodatniego koloidu wywołują tylko aniony, które wiążą się z ziarnem i razem z nim strącają się; podobnież odjemnie naładowany koloid powinien się strącać tylko przez kationy. Liczne badania dawniejsze, a także i poniższe dowodzą, że tak nie jest; jon, tak samo naładowany, jak koloid, bierze udział w koagulacji. Gdyby w procesie koagulacji miarodajna była tylko liczba ładunków, przeciwnych ładunkom koloidu, to jony dwu-, trój-wartościowe w stężeniu równoważnikowym winny strącać tak samo szybko, jak jony jednowartościowe. Okazało się, że ich zdolność do koagulacji jest o wiele większa, niż jednowartościowych. Oprócz niszczenia ładunków na ziarnach odbywają się podczas koagulacji inne jeszcze procesy, jak sorpcja jonów przez koloid, niszczenie stabilizatora itd. Jako jeden z wielu przykładów podam następujący: siarczek arsenawy (2 g As_2S_3 w 1 l) strąca się przez 0,150 n KCl w ciągu kilkunastu minut; kation natomiast Cu^{++} w tysiąckrotnie mniejszym stężeniu osadza As_2S_3 momentalnie, gdyż Cu^{++} odciąga stabilizator H_2S od siarczku arsenawego.

Nie jest również konieczne do koagulacji, aby wszystkie ziarna pozbawione były swych ładunków przez dodawany koloid; byłby to przypadek czysto teoretyczny, na jakim oparł się prof. M. S m o l u c h o w s k i³⁾ przy wyprowadzeniu równania szybkiej koagulacji; wystarcza zubożenie części ładunków, aby proces koagulacji mógł się rozpocząć, zawsze

bowiem wskutek nierównomiernego podziału ładunków znajdzie się pewna liczba ziaren obojętnych, które zbiją się w większe. Proces ten zachodzi powoli; przez M. Smoluchowskiego nazwany został koagulacją powolną.

Pomiar szybkości koagulacji.

1. Najczęściej i najchętniej stosowanym sposobem jest pomiar czasu od chwili wiania elektrolitu do chwili pojawienia się pierwszych kłaczków; należy do prymitywnych sposobów pomiaru. Do tego samego rodzaju można zaliczyć pomiar czasu na przejście czerwonego koloidu złota w niebieski od dodatku elektrolitów.

2. Drugi sposób, także często będący w użyciu, polega na odsączeniu co pewien okres czasu pewnej objętości koloidu koagulującego i na zanalizowaniu przesącza na zawartość niestrąconego jeszcze koloidu. I ten sposób nie jest ścisły, gdyż pory bibuły sorbują koloid i zmniejszają jego zawartość w przesączu.

3. Pomiar lepkości zastosował po raz pierwszy Kawamura w 1908 r. do zbadania kinetyki koagulacji $\text{Al}(\text{OH})_3$; pomiary powtórzył N. Ishizaka i znalazł, że proces ten przebiega autokatalitycznie.

4. Czwarty sposób opiera się na liczeniu ziaren — submikronów — w ultramikroskopie; tak postępowali Zsigmondy, Westgren i inni z koloidalnym roztworem złota; korzystali oni z równania kinetyki koagulacji, wyprowadzonego teoretycznie przez M. Smoluchowskiego:

$$n = \frac{n_0}{1 + k_0 n_0 t} \quad (1)$$

n_0 i n oznaczają liczbę ziaren w jednakowej objętości w chwili początkowej i po czasie t . Spółczynnik k_0 okazał się stały. Pomiar ten, najściślejszy ze wszystkich, ma bardzo ograniczone pole badania, gdyż nie nadaje się do koloidów o ziarnach różnej wielkości, wśród których znajdują się amikrony, niewidoczne w ultramikroskopie; a takich koloidów jest olbrzymia większość.

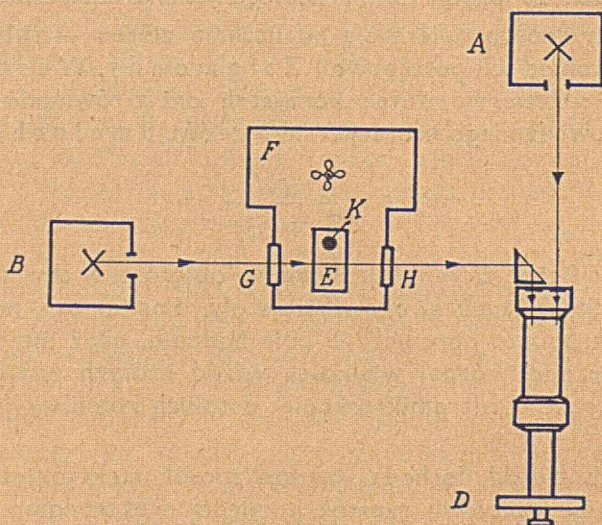
5. Do tych metod dochodzi jeszcze sposób elektrokinetyczny przez pomiar szybkości wędrowki cząstek pomiędzy elektrodami, zanurzonymi do roztworu koloidalnego i naładowanymi do wysokiego potencjału; na tej drodze mierzył A. Gałeccki⁴⁾ koagulację koloidu Au wobec różnych elektrolitów.

6. Najodpowiedniejszą i najbardziej ścisłą drogą jest sposób optyczny; nie można jednak badać kinetyki w świetle białym, zwłaszcza koloidów zabarwionych; koloid podczas koagulacji zmienia swe widmo pochłaniania; suma natężeń wszystkich rodzajów barw, przechodzących przez koloid, nie będzie wtedy miarą szybkości koagulacji. Należy wydzielić jeden tylko prążek

świetlny czyli użyć światła ściśle monochromatycznego. Wprowadzenie filtrów nie usuwa całkowicie błędu. Podczas koagulacji ziarna grubieją; a ponieważ rozpraszanie światła zależy od wielkości cząstek, przeto prążek jednobarwny zaznacza te zmiany i może być miarą jej biegu. Do tych celów najlepiej nadaje się spektrofotometr. Od roku 1923 Zakład Chemii Nieorgan. U. J. P. stosuje spektrofotometr do pomiarów kinetyki koagulacji koloidów.⁵⁾

W r. 1914 A. Lottermoser użył komórki fotoelektrycznej i galvanometru, aby mierzyć pochłanianie światła białego przez kwas wolframowy, wydzielany z wolframianu sodu przez kwas solny; znalazł, że proces przebiega autokatalitycznie.

Spektrofotometr i sposób pomiarów. Użyty przez nas spektrofotometr był typu König-Martensa (rys. 2); światło z żarówki A wpadało do jednej ze szczelin spektrofotometru; do drugiej zaś przenikała wiązka światła z innej żarówki B po odbiciu się w przymaciku C. Obie wiązki po przejściu przez kilka soczewek, przez nikol, pryzmat rozszczepiający i wreszcie przez nikol-analizator oświetlały półpola, leżące obok siebie i zabarwione jednakowo. Jeśli natężenia światła z żarówek A i B były różne, należało obracać tarczą D z nikolem-analizatorem i z podziałką dopóty, aż oba półpola zrównały się w jasności i linia graniczna między nimi zanikała. Odczytany na tarczy kąt α wyznaczał stosunek intensywności obu wiązek światła monochromatycznego: I_A i I_B .



Rys. 2.

Tak jak dla zwykłych przyrządów polarymetrycznych stosunek ten wyraża się przez równanie:

$$\frac{I_B}{I_A} = \operatorname{tg}^2 \alpha \quad (2)$$

w założeniu, że kąt własny spektrofotometru = 45° .

Jeśli teraz na drodze wiązki B postawimy koagulujący się roztwór koloidalny w naczynku E, to w pewnej chwili, obranej za początkową $t = 0$, kąt skręcenia na tarczy D będzie inny — α_0 , a to wskutek pochłonięcia części światła przez koloid; w następnej chwili, t_1 , kąt znów zmieni się na α_1 itd.; otrzymamy szereg równań typu (2):

$$\frac{l_0}{l_A} = \operatorname{tg}^2 \alpha_0 ; \frac{l_1}{l_A} = \operatorname{tg}^2 \alpha_1 \text{ itd.} \quad (3)$$

z których po eliminacji l_A wynika ogólne równanie:

$$\frac{l}{l_0} = \frac{\operatorname{tg}^2 \alpha}{\operatorname{tg}^2 \alpha_0} \text{ albo } \frac{1}{2} \lg \frac{l}{l_0} = \lg \operatorname{tg} \alpha - \lg \operatorname{tg} \alpha_0 \quad (4)$$

Wyraz $(\lg \operatorname{tg} \alpha - \lg \operatorname{tg} \alpha_0)$ nazwijmy stopniem zmętnienia koloidu; l_0 i α_0 odnoszą się do chwili początkowej, zaś l i α — po czasie t .

Wykonywanie pomiaru szybkości koagulacji odbywało się zazwyczaj w sposób następujący. Naczynko prostokątne E o szlifowanych, równoległych ściankach i o szerokości wewnętrznej od 5 do 30 mm (zazwyczaj 15 mm) mieściło się w termostacie wodnym F, 3-litrowym, ze szklanymi ściankami G i H; do naczynka E wlewano najpierw oznaczoną objętość koloidu, puszczano w ruch mieszadło K ze śrubowo skręconej bagietki i w pewnej chwili szybko dolewano odmierzoną objętość elektrolitu z parowniczką, pokrytej parafiną, aby nic z roztworu nie stracić; oczywiście, roztwór elektrolitu doprowadzony był uprzednio do temperatury termostatu. Co kilka lub kilkanaście minut doprowadzano półpola z pomocą tarczy D do jednakowej jasności, co trwało przy pewnej wprawie zaledwie kilka sekund. Wreszcie odczytywano kąt α . Niektóre z przytoczonych niżej pomiarów były wykonane bez użycia termostatu.

Równanie kinetyki koagulacji. Już pierwsze pomiary wskazały, że stopień zmętnienia proporcjonalny jest do czasu:

$$\lg \operatorname{tg} \alpha - \lg \operatorname{tg} \alpha_0 = kt \quad (5)$$

Spśród licznych przykładów podaję dwa z koloidami: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (tabl. 1) i Sb_2S_3 (tabl. 2). Stałość k jest zupełnie dobra. Okres początkowy, tzw.

Tablica 1.

10 cm³ koloidu $\text{Fe}(\text{OH})_3$ + 5 cm³ 0,30 n KCl

t min	α	$k \times 10^3$
0	55,0	—
2	58,10	25,6
4	60,55	23,4
6	63,70	25,2
8	65,85	23,8
10	67,85	23,7
12	69,70	23,1
14	71,65	23,2

Tablica 2.

Według pomiarów A. Przeździeckiej-Jędrzejowskiej: 10 cm³ koloidu Sb_2S_3 + 5 cm³ 0,175 n KCl

t min	α	$k \times 10^3$
0	55,4	—
1	57,4	32,9
2	59,3	32,6
3	61,1	32,3
5	64,5	32,1
7	67,8	32,6
9	70,6	32,4

indukcyjny, zaraz po wlaniu elektrolitu należy odrzucić, tak jak we wszystkich pomiarach kinetyki chemicznej, elektrolit bowiem nie jest jeszcze równomiernie rozproszony w roztworze koloidalnym.

Równanie (5) stosuje się wtedy, kiedy ostateczny kąt zmętnienia dochodzi do 90° (lub do 0° , jeśli naczynko z koloidem ustawi się między źródłem światła A i szczylną, p. rys. 2); bieg koagulacji daje się wtedy przyrównać do całkowitej reakcji chemicznej.

Jeśli koagulacja jest częściowa, np. wskutek niedostatecznej ilości strącającego elektrolitu i kąt ostateczny jest mniejszy od 90° (lub większy od 0°) to równanie (5) przyjmuje postać:

$$\lg \frac{\lg \alpha_0 - \lg \alpha_\infty}{\lg \alpha - \lg \alpha_\infty} = Kt \quad (6)$$

α_0 , α i α_∞ oznaczają kąty po czasie 0, t i ∞ . Jako przykład podaję pomiar koagulacji $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (tabl. 3). Takie same wyniki otrzymała H. J a s z c z o ł t ó w n a z AgCl i AgBr .

Tablica 3.

Według pomiarów M. S o r o c z y Ń s k i e g o
 10 cm^3 koloidu $\text{Fe}(\text{OH})_3$ + 5 cm^3 0,40 n KCl

t min	α	$k \times 10^3$	$K \times 10^3$
0	37,1	—	—
4	43,5	28,1	27,6
8	50,1	26,4	29,7
15	57,2	21,3	29,4
27	62,9	15,3	28,6
∞	67,3	—	—

Wyprowadzenie równania. Równania (1) i (5) dadzą się wyprowadzić ze wspólnego założenia, że ciała starają się zmniejszyć swą powierzchnię; im bardziej dana masa w danej objętości jest rozproszona, tj. im większa jest jej ogólna powierzchnia, tym większą ma dążność do łączenia się ziaren, oczywiście pod warunkiem, że ziarna są elektrycznie obojętne. Szybkość wzrostu przeciętnego promienia r , czyli dr , będzie tym silniejsza, im mniejsza jest powierzchnia pojedynczego ziarna: $4\pi r^2$; a więc:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{k_1}{4\pi r^2} \quad (7)$$

Przez zcałkowanie otrzymuje się:

$$w - w_0 = k_1 t \quad (8)$$

w_0 i w są to przeciętne objętości pojedynczej cząstki w chwili początkowej i po czasie t . Oznaczmy liczbę ziaren odpowiednio przez n_0 i n oraz całkowitą objętość wszystkich cząstek, jako wielkość stałą, przez b , a otrzymamy:

$$nw = n_0 w_0 = b \quad (9)$$

Teraz możemy pójść w dwóch kierunkach:

I. Z (8) i (9) po wyeliminowaniu w i w_0 wynika bezpośrednio równanie S m o l u c h o w s k i e g o (1):

$$n = \frac{n_0}{1 + k_0 n_0 t}, \text{ gdzie } k_0 = \frac{k}{b} \quad (10)$$

II. Stosunek natężeń obu wiązek światła (p. równanie 3) wyraża się według L a m b e r t a:

$$\frac{I}{I_A} = \operatorname{tg}^2 \alpha = e^{-hd} \quad (11)$$

d = stała grubość warstwy koloidu;

h = współczynnik ekstynkcji.

R a y l e i g h ustalił zależność h od liczby cząstek n i przeciętnej ich objętości w :

$$h = \frac{32}{3} A n w^2 \quad (12)$$

A w naszych warunkach jest stała i zależy od długości fali świetlnej i od współczynnika refrakcji ciała rozproszonego i środowiska. Z (11), (12) i (9) wynika:

$$\operatorname{tg}^2 \alpha = e^{-Bw}, \text{ gdzie } B = \frac{32}{3} Adb = \text{stała} \quad (13)$$

Po zlogarytmowaniu otrzymujemy po czasie t :

$$2 \lg \operatorname{tg} \alpha = -B w \lg e \quad (14)$$

dla chwili początkowej:

$$2 \lg \operatorname{tg} \alpha_0 = -B w_0 \lg e \quad (15)$$

Stąd:

$$\lg \operatorname{tg} \alpha - \lg \operatorname{tg} \alpha_0 = -\frac{B \lg e}{2} (w - w_0) \quad (15a)$$

lub na zasadzie (8):

$$\lg \operatorname{tg} \alpha - \lg \operatorname{tg} \alpha_0 = k t \quad (16)$$

jeśli kąt α wzrasta w miarę postępu koagulacji albo: $-k t$, jeśli spada.

Równanie (5), wyprowadzone z danych doświadczalnych, znalazło więc swe teoretyczne uzasadnienie. Między k_0 równania S m o l u c h o w s k i e g o

s k i e g o (10) i k równania (16) istnieje ścisła zależność. Zamiast jednak liczyć cząstki w ultramikroskopie możemy je sumarycznie badać w spektrofotometrze, co ogromnie rozszerza zakres pomiarów kinetyki koagulacji koloidów.

Koagulacja, jako proces autokatalityczny. Niezawsze stałość k , jak to przedstawiają tablice 1 i 2, jest tak doskonała; nieraz stopień zmętnienia, odkładany we współrzędnych, jako odcięta, a czas, jako rzędna, daje nie linię prostą, jakby tego wymagało równanie (5) lub (16), lecz krzywą w postaci litery S, tak wybitną dla reakcji autokatalitycznych. Wspólnie z Z. R y t l o w ą i S. F r e n k e n b e r g i e m zbadaliśmy kinetykę wydzielania się siarki z zakwaszonego roztworu tiosiarczynu; wynika linia S; niewątpliwie grubsze ziarna siarki przyspieszają proces koagulacji. W literaturze znane już były procesy tego typu; C. W i e g n e r w doświadczeniach z koloidalnym złotem spostrzegł, że grubsze ziarna działają jako katalizatory; potwierdził to A. G a ł e c k i. Podobnie I s h i z a k a znalazł, że proces strącania się $Al(OH)_3$ przebiega autokatalitycznie; według L o t t e r m o s e r a wydzielanie się kwasu wolframowego (po zakwaszeniu roztworu wolframianu sodu) zachodzi autokatalitycznie. Także peptyzacja $Al(OH)_3$ przez HCl według W o. O s t w a l d a i H. S c h m i d t a, jak również $Fe(OH)_3$ przez HCl według A. v. B u z a g h a ma przebieg wyraźnie autokatalityczny.

Ks. W: B i a ł e k, którego praca doktorska dotyczyła kinetyki koagulacji CdS, również spostrzegł na wykresie linię S i zastosował do swych pomiarów równanie reakcji autokatalitycznej, które daje się wyprowadzić w sposób następujący.

Oznaczmy przez X stosunkowy stopień zmętnienia:

$$X = \frac{\lg \operatorname{tg} \alpha - \lg \operatorname{tg} \alpha_0}{\lg \operatorname{tg} \alpha_\infty - \lg \operatorname{tg} \alpha_0} \quad (17)$$

X jest więc częścią całkowitego zmętnienia, jeśli α_0 , α i α_∞ będą kąty w chwili początkowej, po czasie t i po skończonej koagulacji. Korzystając z podobieństwa do reakcji chemicznych, możemy zastosować O s t w a l d o w s k i e równanie reakcji autokatalitycznej:

$$\frac{dX}{dt} = K_1 X (1-X) \quad (18)$$

Im większe jest X , tym reakcja jest silniej autokatalizowana; jednocześnie zmniejsza się $(1-X)$, tj. koagulacja zbliża się do końca i szybkość jej słabnie. Po zcałkowaniu (18) otrzymuje się:

$$K_1 = \frac{1}{t-t_s} \lg \frac{X}{1-X} \quad (19)$$

t_s oznacza czas, gdy X osiąga połowę, tj. gdy koagulacja dobiega do połowy. Jako przykład podaję jeden z wielu w tabl. 4 z siarczkiem kadmu.

Jeśli wpływ autokatalizy jest znikomy i kąt końcowy = 90° (lub 0°), to równanie (19) przechodzi w zwykłe (5), (16), które daje się zastosować do dużej liczby koloidów.

Tablica 4.

Według pomiarów Ks. W. Białka
25 cm³ koloidu CdS + 5 cm³ 0,2 n NaCl

t min	α	K_1
0	50,4	—
2	57,0	0,15
3	59,8	0,14
5	65,1	0,13
6	67,5	0,13
10	75,1	0,13
12	77,2	0,13
14	78,6	0,13
18	79,7	0,13
∞	80,2	0,13

Czy koloidy są ustrojami trwałymi? Już G r a h a m uznał roztwory koloidalne za układy nietrwałe; nieraz w krótkim czasie od chwili przygotowania samorzutnie ulegają koagulacji. W pracy z M. F o r d o Ń s k i m przekonaliśmy się, że w roztworze obojętnym kwas krzemowy (ze szkła wodnego i kwasu solnego) ścina się momentalnie; w obecności nadmiaru HCl ścinanie się zachodzi coraz to powolniej; np. nadmiar 0,03 n HCl przedłuża okres do 10 minut, a 0,046 n HCl nawet do 9 240 min. L o t t e r m o s e r badał przewodnictwo koloidu Fe(OH)₃; wzrastało ono z czasem i wreszcie ustalało się: po 10 dniach dla roztworów rozcieńczonych i po 3 miesiącach dla stężonych. Można by tu przytoczyć wiele podobnych spostrzeżeń, dokonanych przez różnych autorów.

Zmiany w czasie, zachodzące w koloidzie, pozostawionym w spokoju, nazywamy ogólnie: s t a r z e n i e m s i ę k o l o i d u. Jedni przypisują to elektrolitom, odciganym ze szkła i stopniowemu zgrubianiu się ziaren; inni, jak P a u l i, odwadnianiu się Fe(OH)₃ itd. Nie ma jednej ogólnej teorii starzenia i jej być nie może, jak to się przekonamy na następujących kilku przykładach:

1. Zlejmy roztwory AgNO₃ i KCl, np. wobec nadmiaru KCl, a powstanie w pierwszej chwili roztwór zupełnie przezroczysty, z lekka tylko opalizujący od drobnutkich zawiesin AgCl; jest to typowy roztwór koloidalny; nie jest trwały i stopniowo mętnieje; ziarna AgCl rosną i wreszcie stają się tak duże, że opadają na dno. Bieg tej s a m o r z u t n e j koagulacji stosuje się do równania (5), jak tego dowodzą tabl. 5 z AgCl i tabl. 6 z AgBr.

Tablica 5.

Pomiar z AgCl bez dodatku gumy arabskiej
 $10 \text{ cm}^3 0,04 \text{ n KCl} + 10 \text{ cm}^3 0,01 \text{ n AgNO}_3$

t min	α	$k \times 10^3$
0	54,60	—
2	56,55	15,8
6	60,40	16,2
10	63,75	15,9
16	68,60	16,2
24	71,25	16,0

Tablica 6.

Pomiar z AgBr bez dodatku gumy arabskiej
 według H. Jaszczółtówny.
 $20 \text{ cm}^3 0,030 \text{ n KBr} + 20 \text{ cm}^3 0,006 \text{ n AgNO}_3$.

t min	α	$k \times 10^3$
0	50,2	—
4	61,5	46,5
8	66,7	47,8
12	74,8	48,7
16	79,9	47,9

Zdawałoby się, że główną przyczyną jest zbijanie się ziaren drobniejszych na większe wskutek obecności nadmiaru KCl i KNO_3 , jaki powstał w reakcji. Tak jednak nie jest; wykonajmy podobny pomiar, ale w obecności żelatyny lub gumy arabskiej, które jako koloidy ochronne wstrzymują całkowicie zbijanie się ziaren, a przekonamy się, że przebieg mętnienia zachodzi podobnie, jak bez koloidu ochronnego; dowodzą tego dane w tabl. 7.

Tablica 7.

Pomiar z AgCl z dodatkiem gumy arabskiej
 $10 \text{ cm}^3 0,040 \text{ n KCl} + 10 \text{ cm}^3 2\% \text{ gumy arabskiej} + 20 \text{ cm}^3 0,005 \text{ n AgNO}_3$

t min	α	$k \times 10^3$
0	54,9	—
4	60,1	21,8
8	64,8	21,8
12	68,9	21,7
16	71,5	20,2

Przyczyna nietrwałości koloidu AgCl jest tu inna. Otóż rozpuszczalność ciał zależy od krzywizny powierzchni rozpuszczającej się; im ta krzywizna jest większa, tj. im promień r ziarna jest mniejszy, tym więcej ciała przechodzi do roztworu:

$$C = C_0 + \frac{B}{r} \quad (20)$$

Podawane w literaturze stopnie nasycenia C_0 odnoszą się do powierzchni płaskich dla $r = \infty$. Po zlaniu roztworów AgNO_3 i KCl powstają ziarna AgCl różnej wielkości; ponieważ AgCl trochę się w wodzie rozpuszcza:

0,00113 g w 1 l. o 18°, przeto naokoło ziaren drobniejszych tworzy się warstwa przesycona w stosunku do ziaren grubszych; następuje dyfuzja AgCl z pierwszych na drugie: ziarna mniejsze znikają, ziarna większe grubieją; kąt α w spektrofotometrze stopniowo wzrasta. Podobnie do AgCl zachowują się AgBr, AgJ, Ag₂CrO₄⁶) i w ogóle wszystkie osady, choćby odrobinę rozpuszczalne; są nietrwałe i ulegają samorzutnej koagulacji; prace z takimi koloidami należy przyjmować z zastrzeżeniem.

2. Siarczki metali zmieniają się od chwili swego przygotowania. Oceną tych zmian jest własny kąt koloidu, α_{00} , bez dodatku elektrolitu. Jeśli ten kąt wzrasta z czasem, ziarna samorzutnie grubieją; jeśli się zmniejsza, ziarna rozpadają się na drobniejsze. Jako przykład niech posłużą pomiary α_{00} i K_1 (według równ. 19) siarczku kadmu z małym nadmiarem H₂S (peptyzator) — p. tabl. 8. Kąt α_{00} wykazuje spadek z 60° do 47,8° w czasie od

Tablica 8.

Według pomiarów Ks. W. Białka.
Czas t od chwili zrobienia koloidu CdS.

t godz.	kąt własny α_{00}	K_1
4	60,0	0,173
5	58,5	0,156
10	55,0	0,124
22	53,1	0,110
49 ¹ / ₂	49,4	0,085
95	47,8	0,072
172 ¹ / ₂	47,9	0,075
246	47,8	0,073

4 godz. 5 min. do 95 godz. 5 min. po wytworzeniu koloidu; dowodzi to, że ziarna CdS *rozpadają się na mniejsze*; jednocześnie odporność na działanie elektrolitu (0,2n NaCl) wzrasta, gdyż K_1 z 0,173 zmniejsza się na 0,073; widocznie, podczas rozpadu ziaren liczba ładunków na każdym z nich ulega zwiększeniu. Dopiero po 96 godzinach koloid stabilizuje się. Cały ten proces w przeciwieństwie do starzenia się należałoby nazwać o d m ł a d z a n i e m s i ę koloidu. Podobnie zachowuje się As₂S₃.

3. Inny natomiast obraz występuje ze świeżo przygotowanym roztworem samego tylko Ferrum oxyd. dial., zawierającym bardzo dużo peptyzatora-stabilizatora FeCl₃; stosunek atomowy Fe:Cl okazał się 1:0,813. Wyniki podaję w tabl. 9. Kąt własny roztworu nie zmienia się w czasie: *wielkość ziaren pozostaje wciąż ta sama*. Natomiast k (równ. 5) wzrasta z czasem, tj. *zmniejsza się odporność na KCl*. Musi tu następować spadek liczby ładunków na ziarnie bez zmiany jego wymiarów. Prawdo-

podobnie, zawarty w ziarnie FeCl_3 ulega stopniowej hydrolizie z wydzielaniem na zewnątrz HCl ; tworzy się stopniowo wodzian żelazowy i liczba ładunków na ziarnie spada. W zgodzie z tym stoi wzrost przewodnictwa właściwego λ_0 koloidu, jak to zaznaczono w tabl. 9. Wynik powyższy

T a b l i c a 9

Według pomiarów A. E m i n a. Czas t od chwili rozpuszczenia Ferrum oxyd. dial.

t min	kąt własny α_{00}	$k \times 10^3$	λ_0
60	26,0	5,04	0,00376
100	26,0	6,67	392
130	26,0	10,51	403
245	26,0	33,5	413
1400	26,0	ok. 500	426

potwierdzony został przez ogrzewanie tego samego koloidu w 60° w ciągu 30 minut; kąt własny koloidu pozostał bez zmiany 26,0°; natomiast k od tego samego stężenia KCl wzrosło z 5,7 na 196, a więc zmiana k poszła w tym samym kierunku, co na zimno, tylko o wiele prędej.

4. I znów inny obraz ujrzymy, jeśli weźmiemy roztwór $\text{Fe}(\text{OH})_3$, przygotowany według przepisu w rozdz. „Sposoby otrzymywania A” i następnie dializowany w ciągu 8 dni w dializatorze systemu „Siegfried” z pergaminowymi przeponami. Wyniki podajemy w tabl. 10; t oznacza liczbę dni

T a b l i c a 10

Według pomiarów S. Z a l c a. Czas t od chwili przzerwania dializy Ferr. oxyd. dial.

t dni	kąt własny α_{00}	$k \times 10^3$
0	59,3	83,8
2	59,1	71,4
4	60,2	58,5
6	60,0	52,3
10	60,2	40,1
11	60,1	37,8
12	60,0	35,1

od chwili przzerwania dializy, α_{00} — kąt własny, zaś k — współczynnik koagulacji, wyliczony według równ. 5. Kąt α_{00} pozostaje niezmienny: ziarno

zachowuje swe wymiary; natomiast k spada: koloid staje się coraz to bardziej odporny na działanie elektrolitu, czyli zachowuje się wręcz przeciwnie, niż niedializowany (p. wyżej p. 3). Musi tu następować z czasem wzrost liczby ładunków na ziarnie w taki sposób, że wskutek dializy jony Cl' (wraz z jonami H') uchodzą przez przeponę na zewnątrz; następuje nierównowaga między FeCl_3 , zawartym w ziarnie, i jonami Cl' w cieczy zewnętrznej; po przerwaniu dializy FeCl_3 w ziarnie ulega stopniowej jonizacji i oddaje cieczy jony Cl' ; liczby ładunków dodatnich na ziarnie wzrasta.

Tych kilka przykładów wystarczy, aby wskazać, że koloidy w chwili ich wytworzenia są nietrwałe; zmiany w nich bywają różne; w jednych ziarno wzrasta z czasem (AgCl , kwas krzemowy); w innych, odwrotnie, wielkość ziarna maleje (CdS , As_2S_3); są również i takie, w których ziarna zachowują swe wymiary, a tylko ładunki na nich albo zmniejszają się albo powiększają ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Dotychczas wszystkie te zmiany obejmowano ogólną nazwą: starzenie się koloidu. Nie jest to słuszne. Jeśli samorzutny wzrost ziarna i zmniejszanie się odporności na elektrolity nazwiemy starzeniem się, to proces przeciwny i wzrost odporności na wpływ elektrolitów musimy nazwać odmladzaniem się koloidu. Tych różnic nie znalazłem w literaturze dotychczasowej. Tłumaczenia Wagnera, Dhara i innych, jakoby starzenie się koloidalnego $\text{Fe}(\text{OH})_3$ polegało na stopniowym wzroście ziarna nie jest wystarczające. Złożony ten temat daje się rozwiązać, jak to wskazują powyższe przykłady, na drodze optycznej ze współudziałem oczywiście jeszcze innych sposobów badania, jak przewodnictwo, lepkość itp.

Wpływ peptyzatora-stabilizatora. Peptyzator jest to ciało, które przeprowadza osad w stan koloidu, np. FeCl_3 dla $\text{Fe}(\text{OH})_3$ lub H_2S dla CdS . Stabilizator zaś utrwała koloid; powyżej wymienione peptyzatory są zarazem stabilizatorami. Nie zawsze tak bywa; np. K_2CO_3 utrwała koloid Pt, Ir, ale ich nie peptyzuje, skoro zostały przez elektrolit strącone.

Im więcej jest stabilizatora, tym koloid jest trwalszy; znane to było już od dawna. Jako jeden z wielu przykładów, podaję w tablicy 11 wyniki

Tablica 11

Według pomiarów Ks. W. Biatka
z CdS .

Nadmiar n H_2S	Stosunek $\text{CdS} : \text{H}_2\text{S}$	K_1
0,021	1 : 0,84	0,66
0,026	1 : 1,04	0,28
0,029	1 : 1,16	0,18
0,035	1 : 1,40	0,098
0,045	1 : 1,80	0,068
0,053	1 : 2,12	0,057

pomiarów szybkości koagulacji CdS przez 0,15n NaCl wobec różnych stężeń H_2S , a jednakowych CdS. Nadmiar siarkowodoru oznaczono jodometrycznie (p. rozdz. „Sposoby otrzymywania B”). Spółczynnik K_1 szybkości strącania CdS wyliczono według równ. (19). W miarę, jak zawartość wolnego H_2S wzrasta, odporność koloidu na działanie elektrolitu zwiększa się znacznie, tj. K_1 stopniowo spada.

Dla $Fe(OH)_3$ stabilizatorami są: sole żelazowe i kwasy; dodatek kwasu solnego silniej stabilizuje $Fe(OH)_3$, niż dodatek kwasu octowego o tymże samym stężeniu. Oryginalnie zachowuje się $Fe(OH)_3$ względem H_2SO_4 . W tabl. 12 podaję wynik. Drobne ilości H_2SO_4 (0,0005 n) powodują stabili-

T a b l i c a 12

Według pomiarów S. Z a l c a.
Dodatek H_2SO_4 do $Fe(OH)_3$

Środowisko	$k \times 10^3$
woda	139,5
0,0005 n H_2SO_4	88,7
0 0010 „	208,9
0,0020 „	∞

zację i spadek k ; ale już podwójna ilość H_2SO_4 znacznie powiększa szybkość koagulacji; występują tu bowiem dwa procesy: jeden stabilizacyjny przez jon H^+ ; drugi koagulacyjny przez anion SO_4^{--} ; wobec małego dodatku H_2SO_4 pierwszy proces przeważa; po zwiększeniu kwasu proces drugi nabiera przewagi, tak że od 0,002n H_2SO_4 koagulacja przebiega momentalnie.

Wpływ elektrolitów. W myśl poglądów Schultzego i Hardyego na koagulację powinny wpływać tylko jony przeciwnie naładowane; zobojętniają one ładunki na ziarnach, które wtedy mogą zbijać się na większe. Jony o tym samym ładunku, co koloid, winny być bez wpływu. Liczne prace dawniejsze wskazały, że tak nie jest; były one wykonywane w sposób mało precyzyjny przez mierzenie czasu do chwili ukazania się kłaczków (patrz rozdz. „Pomiar szybkości koagulacji”). Podajemy wyniki badań naszych, wykonanych spektrofotometrycznie.

Wpływ jonów o tym samym ładunku, co koloid.

1. Koloid $Fe(OH)_3$ naładowany jest dodatnio; kationy nie powinny wpływać na szybkość koagulacji. Zastosowaliśmy chlorki Li, Na, K, NH_4 , Rb i Cs. W tablicy 13 podajemy wyniki. Siła strącająca tych soli okazała się różna; toteż nie można było zastosować jednakowego ich stężenia,

ale należało brać różne, lecz te same dla sąsiadujących z sobą dwóch kationów. Przez porównanie k (według równ. 5) okazało się, że zdolność koagulująca powyższych chlorków zależy od kationów w sposób następujący:

$$\text{Li} > \text{Na} > \frac{\text{K}}{\text{NH}_4} < \text{Rb} < \text{Cs}$$

Najstąbiej działają chlorki: potasu i amonu; tu leży minimum; w miarę spadku lub wzrostu ciężaru atomowego potasowca moc koagulująca zwiększa się. Ze względu na minimum muszą tu działać dwie przyczyny o kierunkach przeciwnych.

a) sorpcja kationu przez ziarna $\text{Fe}(\text{OH})_3$ powoduje wzrost ładunku dodatniego na ziarnach; koloid staje się odporniejszy na elektrolity i k spada. Otóż wiemy, że w szeregu pierwiastków podobnych sorpcja jest tym znaczniejsza, im większy jest ciężar atomowy; najsilniej adsorbowany winien być Cs; najstąbiej: Li. To też stała k winna spadać od Li do Cs. Jony K^+ i NH_4^+ , jako bardzo zbliżone, sorbuja się prawie jednakowo.

b) Druga przyczyna — to tworzenie się chlorków podwójnych z FeCl_3 i chlorku potasowca. W a l d e n wytworzył najliczniejsze związki z CsCl, mianowicie: Cs_3FeCl_6 , $\text{Cs}_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CsFeCl}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$; z RbCl jest ich mniej: $\text{Rb}_2\text{FeCl}_5\text{H}_2\text{O}$, a z LiCl nie ma wcale. Ponieważ FeCl_3 jest stabilizatorem, odciążenie go od ziaren zmniejsza odporność ich na elektrolity; a że najenergiczniej czyni to CsCl stała k winna wzrastać od Li do Cs.

Obie przyczyny (a) i (b), działając równocześnie w kierunkach przeciwnych, dają minimum dla K^+ i NH_4^+ .

Tablica 13

Według pomiarów G. Kawenoki
z $\text{Fe}(\text{OH})_3$

elektrolit		$k \times 10^3$
LiCl	(0,35 n)	31,8
NaCl	(0,35 n)	28,8
KCl	(0,35 n)	14,8
NH Cl	(0,35 n)	14,4
RbCl	(0,141 n)	52,4
CsCl	(0,141 n)	moment
<hr/>		
MgCl ₂	(0,35 n)	5,77
CaCl ₂	(0,35 n)	3,73
SrCl ₂	(0,35 n)	3,19
BaCl ₂	(0,35 n)	5,42

To samo powtarza się z kationami dwuwartościowymi: Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} i Ba^{++} (p. tabl. 13).

2. Siarczki są naładowane odjemnie; aniony winny być bez wpływu. Przekonaliśmy się, że tak nie jest, co zresztą już dawniejsi badacze spostrzegli. W tabl. 14 dajemy wartości K_1 dla CdS, koagulowanego przez

Tablica 14

Według pomiarów Ks. W. Białka
z CdS.

elektrolit	K_1
$NaNO_3$	0,067
$NaCl$	0,051
$\frac{1}{2}Na_2SO_4$	0,044

$NaNO_3$, $NaCl$ i Na_2SO_4 o jednakowym stężeniu 0,8 n; mimo iż kation jest jednakowy, zdolność koagulująca tych soli jest różna; powód tkwi zapewne w niejednakowym stopniu jonizacji: azotan sodu rozpada się na jony najsilniej, zaś siarczany — najslabiej; stężenie kationu strącającego Na^+ jest w pierwszym przypadku najwyższe.

Wpływ jonów o ładunku przeciwnym do ładunku koloidu.

Zdawałoby się, że w koagulacji bierze udział jedynie ładunek, który zobojętnia nabój ziarna. Zdolność strącająca nie powinna zależeć od rodzaju kationu. Tematem tym zajmowano się już dawniej i przekonano się, że tak nie jest. Celem sprawdzenia podaję dwa przykłady; jeden

Tablica 15.

Według pomiarów I. Kawenoki z $Fe(OH)_3$

elektrolit	0,5 n $k \times 10^3$	0,6 n $k \times 10^3$	0,8 n $k \times 10^3$
KCl	10,8	55,3	—
KBr	—	2,59	21,7
KJ	—	—	2,74
KCNS	4,68	23,9	—

w tabl. 15 dla $Fe(OH)_3$ i elektrolitów KCl, KBr, KJ, KNO_3 i KCNS; zdolność koagulująca anionów wyraża się stosunkiem:

$$Cl' : NO_3' : Br' : J' = 170 : 73 : 7,9 : 1$$

Podobny wynik otrzymał *Freundlich*, tylko różnice w sile koagulatoryjnej tych anionów wynikły u niego znacznie mniejsze. Rzuca się w oczy olbrzymia różnica siły koagulującej między NaCl i NaI, choć jodek sodowy ma nieco większy stopień jonizacji od NaCl; przypuszczenie *Freundlicha*, jakoby to zależało od ruchliwości anionów nie jest słuszne, gdyż ruchliwości jonów Cl' i J' są prawie jednakowe. Jedyłą możliwością byłoby tworzenie się związków podwójnych; według *Waldena* z FeCl₃ i KCl tworzy się sól podwójna K₂FeCl₅·H₂O; z bromkami podobne sole tworzą się bardzo trudno, a z jodkami zapewne wcale; toteż KCl odciąga najsilniej peptyzator i przez to najlepiej strąca.

Drugi przykład z CdS podany jest w tabl. 16; ponieważ CdS jest koloidem odjemnym, użyto chlorków o różnych kationach; w miarę wzrostu ciężaru atomowego potasowca K₁ wzrasta, szczególnie silnie dla CsCl; przyczyn doszukiwać się musimy w coraz to silniejszej zdolności przyłączeniowej kationu do CdS.

Tablica 16

Według pomiarów Ks. W. Białka z CdS.

elektrolit	K ₁
LiCl	0,041
NaCl	0,042
KCl	0,046
NH ₄ Cl	0,054
RbCl	0,088
CsCl	0,824

Reakcje, zachodzące między koloidem, a dodawanym elektrolitem, stanowią temat bardzo zawiły; nie wystarcza jedna ogólna teoria; musi być ich kilka; toteż w literaturze spotykamy wytłumaczenia bardzo sprzeczne, powodowane często niezbyt subtelnymi metodami badań.

Wpływ stężenia elektrolitu. Na ten temat znajdujemy w literaturze ogrom pomiarów; jedno jest pewne, że w miarę wzrostu stężenia elektrolitu szybkość koagulacji wzrasta. *M. Smoluchowski* z pomiarów *Paine* wyliczył w sposób przybliżony zależność między szybkością koagulacji, a stężeniem, *c*, elektrolitu:

$$K = K_0 c^5 \text{ do } K_0 c^6$$

gdzie K₀ oznacza szybkość dla jednego ze stężeń, wziętego jako podstawę. *Ks. W. Białek* znalazł (p. tabl. 17), że wykładnik ten nie jest stały;

jak dla $\text{Fe}(\text{OH})_3$, tj. 2,05; szybkość wzrasta o 105% co 10° . J. Lisiecki mierzył szybkość koagulacji $\text{Cr}(\text{OH})_3$ w kilku temperaturach i otrzymał przeciętnie 1,97. Proces koagulacji nie jest tylko dyfuzyjny, gdyż wtedy wzrost winien być 30 do 40%.

Wpływ mieszania. Jak dotąd, przeważnie wykonywano pomiary w epruwetkach, którymi wstrząsano co pewien czas i badano chwilę ukazania się kłaczków. W literaturze nie mamy żadnych danych o wpływie mieszania na szybkość koagulacji. Pomiary spektrofotometryczne wykonaliśmy w sposób następujący: naczynko E (p. rys. 2) rozdzieliliśmy ścianką na dwie połówki i umieściliśmy przed spektrofotometrem tak, że każda z przegród znajdowała się przed jedną ze szczelin. W przegrodach były mieszadła ze skręconego pręta szklanego; prawe obracało się zawsze z jednakową prędkością: 180 obrotów na minutę; lewe zaś miało większą szybkość: 720, 1 300 lub 2 000. Do obu przegród wiano jednocześnie roztwór koloidalny $\text{Fe}(\text{OH})_3$, zmieszany uprzednio z elektrolitem, i puszczono w ruch mieszadła. Jeśli mieszanie nie ma wpływu, to kąt w spektrofotometrze powinien pozostawać bez zmiany. Jeśli α wzrasta, to zachodzi szybsza koagulacja w lewym przedziale; jeśli spada, to w prawym. W tabl. 21 możemy

T a b l i c a 21
Według pomiarów G. Sz a -
m e s ó w n y z $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
Prawe mieszadło: 180 obr. na
min. Lewe mieszadło: 720 obr.
na min.

t min	α
0	39,2
1	39,8
2	40,1
3	40,1
5	35,7
7	29,6

zauważyć, że kąt α najpierw podnosi się, później zaś zmniejsza się. Oznacza to, że koagulacja zachodzi prędzej w lewym przedziale, tam gdzie jest szybkość obrotów większa; *mieszanie przyspiesza koagulację*. Gdy już ziarna dojdą do pewnej wielkości, intensywne mieszanie rozbija je i wstrzymuje dalszy bieg koagulacji; natomiast w przedziale prawym, w którym mieszadło obraca się wolno, koagulacja zachodzi dalej i α spada.

Wynik ten winien mieć duże znaczenie do badań kinetyki koagulacji: nie należy w sposób dowolny wstrząsać epruwetką, gdy się chce zmierzyć chwilę pojawienia się kłaczków.

Wpływ dodatku nieelektrolitów organicznych. W literaturze spotykamy dane, dotyczące wpływu organicznych koloidów ochronnych, jak białka, kleju, gumy arabskiej; Z s i g m o n d y podaje tzw. „liczbę złota”, to jest ilość koloidu ochronnego, jaka w ściśle oznaczonych warunkach zdolna jest powstrzymać przemianę czerwonego koloidu Au w niebieski od dodatku NaCl. Badania nasze dotyczyły wpływu dodatku alkoholi, aldehydów itd. na szybkość koagulacji $\text{Fe}(\text{OH})_3$; z wielu pomiarów podają kilka w tabl. 22.

T a b l i c a 22

Według pomiarów J. Hellwicha z $\text{Fe}(\text{OH})_3$

dodatek	$k \times 10^3$	Stała dielektr.
Woda	0,004	81,1
Alk. metyl.	0,026	31,2
„ etylowy	0,119	25,8
„ propyl.	0,220	22,2
Ald. mrówk.	0	—
„ octowy	0	—

Alkohole jednowodorotlenowe zwiększają szybkość koagulacji i to tym silniej, im łańcuch węglowy jest dłuższy. Stoi to w ścisłym związku z ich stałą dielektryczną, podaną w tablicy; ze spadkiem jej zmniejsza się, co prawda, stopień jonizacji strącającego elektrolitu NaCl, ale w silniejszym jeszcze stopniu cofnięta zostaje jonizacja koloidu; liczba ładunków na ziarnie zmniejsza się i odporność maleje. Natomiast, aldehydy mrówkowy i octowy całkowicie powstrzymują koagulację; możliwe, że polimeryzują się one na cząsteczki wielkie, ochraniające koloid. Alkohole wielowodorotlenowe, jak glikol, gliceryna, mannit, działają ochronnie i to tym silniej, im więcej posiadają grup alkoholowych.

O wiele trudniejsza jest sprawa dodatków organicznych do koloidalnych siarczków, w których peptyzატorem jest H_2S ; możliwe, że siarkowodor wchodzi w reakcję z ciałami organicznymi; wskutek tego stężenie jego zmniejsza się i koloid staje się mniej odporny na elektrolity. Z pracy jeszcze nie ogłoszonej S. O b r ę b s k i e g o wynika, że alkohole jednowodorotlenowe przyspieszają koagulację Sb_2S_3 , ale to przyspieszenie maleje w miarę, jak łańcuch węglowy alkoholi się wydłuża; np. alkohol propylowy słabiej przyspiesza niż etylowy, a ten znów słabiej niż metylowy. Pomiary O. P r z y g o d y z As_2S_3 dały dziwny wynik; alkohol etylowy i propylowy rozpuszczają koloidalny As_2S_3 w obecności KCl; w literaturze nie ma o tym żadnej wzmianki; temat ten wymaga specjalnych badań.

Krótki ten przegląd wyników udowadnia, jak dogodnym, pożytecznym i ścisłym przyrządem w badaniach koloidów jest spektrofotometr, zwłaszcza w porównaniu z dotychczas jeszcze stosowanymi, prymitywnymi sposobami w tej dziedzinie.

PRZYPISY.

1) Literatura o koloidach jest bardzo obszerna. Z książek podają niektóre: W. Pauli i E. Valko, Elektrochemie der Kolloide, 1929; R. Zsigmondy, Kolloidchemie, II wydanie; The Svedberg, Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen, 1920.; W. Ostwald, Licht und Farbe der Kolloide, 1924; E. Liesegang, Kolloidchemische Technologie, 1927; E. Sauer, Kolloidchemisches Praktikum, 1935; A. v. Buzagh, Kolloidik, 1936; J. Duclaux, Les Colloïdes, 1925; J. Loeb, La théorie des phénomènes colloïdaux, 1925; 2) J. Lisiecki, Roczniki Chem. **10**, 736 (1930); 3) M. Smoluchowski, Z. physik. Chem. **92**, 129 (1917); 4) A. Gałeczki, Z. anorg. Chem. **74**, 174 (1912); 5) K. Jabłczyński i współpracownicy, Roczniki Chem. **4**, 185 i 251 (1924); **5**, 173 i 178 (1925); **6**, 201 i 866 (1926); **7**, 534 i 549 (1927); **8**, 31 i 36 (1928); **9**, 111, 327, 335, 694 i 704 (1929); **11**, 254, 259, 805 i 817 (1931); **14**, 1499 (1934); **15**, 283 (1935); **16**, 301 (1936); **17**, 196 (1937); 6) K. Jabłczyński, Tow. Nauk. Warsz. **10**, 106 (1917); K. Jabłczyński i J. Lisiecki, II. Spr. Tow. Nauk. Warsz. **10**, 122 (1917); R. Frankowski i K. Jabłczyński, Spr. Tow. Nauk. Warsz. **10**, 461 (1917); M. Fordoński i K. Jabłczyński, Spr. Tow. Nauk. Warsz. **11**, 333 (1918); K. Jabłczyński i J. Lisiecki, Roczniki Chem. **2**, 474, (1922); K. Jabłczyński i A. Kleinówna, Roczniki Chem. **2**, 479 (1922).

O produktach chlorowania β -metylnaftalenu.The Chlorination of β -Methylnaphthalene.

(Summary see page 74.)

(Otrzymano 17. III. 1938 r.)

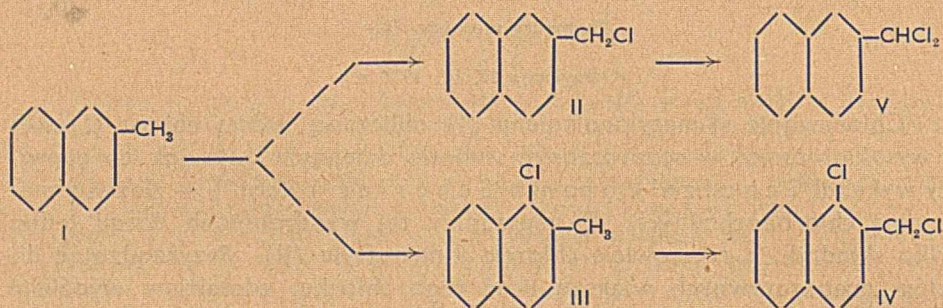
Chlorowanie β -metylnaftalenu (I) obliczoną ilością chloru (1 mol) w wysokiej temp., w rozproszonym świetle dziennym daje, jak to pierwszy wykazał Sch ul z e¹⁾, a po nim Sch er l e r²⁾ i inni³⁾ — złożoną mieszaninę chloropochodnych. Z mieszaniny tej wyodrębniono dotąd jeden tylko składnik, a mianowicie chlorek β -menaftyłu (II). Przyrządzając do celów preparatywnych większą ilość tego chlorku, zdołaliśmy wydzielić w stanie czystym i bliżej zbadać jeszcze trzy chloropochodne β -metylnaftalenu, a mianowicie: (a) chlorek $C_{11}H_9Cl$, ciekły o t. wrz. 162—164°, (30 mm), (b) dwuchlorek $C_{11}H_8Cl_2$ o t. topn. 78—79° i (c) dwuchlorek $C_{11}H_8Cl_2$ o t. topn. 114—115°. Pierwszy z nich zidentyfikowaliśmy z eso-chloro- β -metylnaftaleniem, otrzymanym przez Sch er l e r a²⁾ z produktu chlorowania β -metylnaftalenu w świetle słonecznym. Natomiast dwu pozostałych nie mogliśmy zidentyfikować z żadną ze znanych dwuchloropochodnych β -metylnaftalenu.

Położenie chloru w eso-chloro- β -metylnaftaleni, jak sama nazwa tego związku wskazuje, nie jest ustalone. Stwierdziliśmy, że związek ten pod wpływem działania chloru (1 mol) w temp. 225° przechodzi w dwuchlorek (b), a ten ogrzewany z wodnym roztworem azotanu ołowiu łatwo wymienia jeden z atomów chloru na grupę wodorotlenową, dając nowy chlorokarbinol β -metylnaftalenu $C_{11}H_9OCl$ o t. topn. 98—99° (t. topn. benzo-esanu 68—69°). W celu ustalenia budowy tego chlorokarbinolu, utlenialiśmy go nadmanganianem potasowym i otrzymaliśmy kwas α -chloro- β -naftoesowy⁴⁾. Z doświadczeń tych wynika, że dwuchlorek (b) ma budowę (IV), czyli jest chlorkiem α -chloro- β -menaftyłu; natomiast eso-chloro- β -metylnaftaleniowi odpowiada wzór (III) i nazwa α -chloro- β -metylnaftalen.

Rozmieszczenie atomów chloru w dwuchlorku (c) ustaliliśmy, ogrzewając go z wodą w temp. 140—150° pod ciśnieniem; w tych warunkach powstał aldehyd β -naftoesowy, co wskazuje że dwuchlorek (c) ma budowę (V), a więc jest chlorkiem β -naftylidenu.

Ustalenie położenia atomów chloru w produktach chlorowania β -metylnaftalenu rzuca światło na mechanizm chlorowania tego węglowodoru; wydaje się pewne, że zachodzą dwie niezależne od siebie reakcje podstawienia, a mianowicie a) jednego wodoru w grupie metylowej (główna reakcja) i b) wodoru w położeniu α . Dalsze chlorowanie, jak to wykazały

nasze doświadczenia, powoduje podstawienie wodoru głównie w grupie metylenowej. Stwierdziliśmy bowiem, że chlorowanie α -chloro- β -metylonaftalenu daje chlorek α -chloro- β -menaptylu, a chlorku β -menaptylu chlorek β -naptylidenu. Obok tego powstają niewątpliwie trójchloropochodne β -metylonaftalenu (świadczą o tym oznaczenia chloru), jednak wydajność ich jest niewielka i w stanie czystym nie zostały one otrzymane.



CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Chlorowanie β -metylonaftalenu. β -Metylonaftalen (o t. topn. $37-38^{\circ}$ i t. wrz. $240-241^{\circ}$) chlorowaliśmy według przepisu Clara i Lombardi³⁾, dającego lepszą wydajność chlorku β -menaptylu niż przepis Schulzego. Produkt reakcji rozdzieliliśmy za pomocą wielokrotnie powtórzonej destylacji cząstkowej na 15 frakcyj (mniej więcej co 5 stopni). Frakcje, wrzące w granicach $165-200^{\circ}$ (25 mm) krzepły; kryształy oddzieliśmy i krystalizowaliśmy z etanolu. W ten sposób z 300 g β -metylonaftalenu otrzymaliśmy chlorku β -menaptylu 50 g; β -metylonaftalenu 27 g; frakcji wrzącej w granicach temp. $162-164^{\circ}$ (30 mm) — 27 g; chlorku β -naptylidenu — 4 g; chlorku α -chloro- β -menaptylu — 3 g i smoły poddestylacyjnej — 30 g. Pozostałość stanowiły frakcje pośrednie i ługi pokrystaliczne.

Frakcja $162-164^{\circ}$ (30 mm) zawierała głównie α -chloro- β -metylonaftalen (eso-chloro- β -metylonaftalen). Miała ona postać oleistej, bezbarwnej cieczy, czerwieniejącej na świetle. Łatwo rozpuszczała się w eterze, alkoholu, chloroformie; trudno w lekkiej ligroinie. Ochłodzona do temp. około -10° mętniała, $n_D^{17} = 1,629$.

Analiza: 7,213 mg subst.: 19,74 mg CO_2 i 3,40 mg H_2O ; 5,234 mg subst.: 4,24 mg AgCl.
 $C_{11}H_9Cl$ obl. : 74,80% C, 5,10% H, i 20,11% Cl.
 Otrzym.: 74,64% C, 5,27% H, i 20,04% Cl.

Według Scherlera eso-chloro- β -metylonaftalen wrze w $159-161^{\circ}$ (25 mm); związek ten przygotowany przez nas według przepisu tego autora miał $n_D^{17} = 1,6278$.

Pikrynian przygotowany przez nas z próbki frakcji $162-164^{\circ}$ miał postać długich żółtych igieł (z etanolu) o t. topn. $106-107^{\circ}$ (według

Scherlera pikrynian eso-chloro- β -metylonaftalenu topi się również w temp. 106—107°; po zmieszaniu z równą ilością pikrynianu eso-chloro- β -metylonaftalenu obniżenia t. topn. nie stwierdziliśmy.

Analiza: 6,882 mg subst.: 0,610 cm³ N(18°, 755 mm)

C₁₁H₉Cl · C₈H₃O₇N₃ obl.: 10,35% N. Otrzym.: 10,13% N.

Chlorowanie α -chloro- β -metylonaftalenu. Do 27 g α -chloro- β -metylonaftalenu (otrzymanego wedł. przepisu Scherlera²⁾) ogrzanego do temp. 225° wprowadzaliśmy szybki strumień chloru do chwili, gdy przyrost ciężaru odpowiadał jednemu g-atomowi chloru. Brunatny produkt reakcji ostudziliśmy, wydzielone kryształy oddzieliliśmy od produktu olejowego i dwukrotnie przekryształizowaliśmy z etanolu. Otrzymane kryształy miały postać dużych, bezbarwnych pryzmatów, topiły się w temp. 78—79° i okazały się identyczne z chlorkiem α -chloro- β -menaftyłu (mieszany p. topn. 78—79°). Z produktu olejowego wyodrębniliśmy (frakcjonowanie pod zmniejszonym ciśn.) nieco α -chloro- β -metylonaftalenu, niewielką ilość chlorku α -chloro- β -menaftyłu (ogólna wydajność — 16 g) oraz frakcję, zawierającą ponad dwa atomy chloru; tej frakcji nie badaliśmy. Tożsamość α -chloro- β -metylonaftalenu sprawdziliśmy, przyrządzając z niego pikrynian (t. topn. 106—107°).

Chlorek α -chloro- β -menaftyłu znajdował się głównie we frakcjach, wrzących w granicach 185—195° (25 mm). Duże, bezbarwne twarde pryzmaty o t. topn. 78—79°, łatwo rozpuszczalne w eterze i chloroformie, trudniej w etanolu; nieznacznie — w ligroinie.

Analiza: 5,217 mg subst.: 12,01 mg CO₂ i 1,78 mg H₂O; 4,952 mg subst.: 6,69 mg AgCl;

7,449 mg subst.: 10,104 mg AgCl.

C₁₁H₈Cl₂ obl.: 62,56% C, 3,79% H i 33,65% Cl.

Otrzym.: 62,77% C, 3,82% H i 33,42%, 33,34% Cl.

α -Chloro- β -naftylokarbinol. Zawiesinę chlorku α -chloro- β -menaftyłu (1 g) w 5% wodnym roztworze azotanu ołowiu (20 cm³) gotowaliśmy przez 10 godzin i powstały α -chloro- β -naftylokarbinol (0,9 g) przekryształizowaliśmy z wody. Bezbarwne, puszyste igiełki o t. topn. 98—99°. Łatwo rozpuszcza się w eterze i etanolu, miernie w wodnym etanolu, trudno w wodzie.

Analiza: 6,091 mg subst.: 15,34 mg CO₂ i 2,59 mg H₂O. 5,035 mg subst.: 12,68 mg CO₂ i 2,20 mg

H₂O. 5,121 mg subst.: 3,080 mg AgCl.

C₁₁H₉OCl obl.: 68,59% C, 4,68% H i 18,44% Cl.

Otrzym.: 68,67% i 68,69% C; 4,75% i 4,89% H; 18,35% Cl.

Benzoesan α -chloro- β -naftylokarbinolu (metoda Schotten-Baumaⁿa) ma postać bezbarwnych, krystalicznych łuseczek (z wodnego etanolu) o t. topn. 68—69°; łatwo rozpuszcza się w eterze, metanolu i etanolu.

Analiza: 4,690 mg subst.: 12,51 mg CO₂ i 1,91 mg H₂O.

C₁₈H₁₃O₂Cl obl.: 72,86% C i 4,38% H.

Otrzym.: 72,73% C i 4,56% H.

Utlenianie α -chloro- β -naftylokarbinolu. Zawiesinę α -chloro- β -naftylokarbinolu (1,1 g) w wodzie (50 cm³) kłóciliśmy w temp. pokojowej z 1% wodnym roztworem nadmanganianu potasowego (zużyto KMnO₄ — 1,5 g), który dodawaliśmy stopniowo. Przesącz, po oddzieleniu dwutlenku manganu, nasyiliśmy dwutlenkiem węgla, odparowaliśmy do małej objętości i zakwasiliśmy obliczoną ilością kwasu solnego. Wydzielony osad wysuszyliśmy i dwukrotnie przekryształizowaliśmy z benzenu. Otrzymaliśmy bezbarwne igiełki (0,8 g) o t. topn. zgodnej, z t. topn. kwasu α -chloro- β -naftoesowego (4), a mianowicie 196°.

Analiza: 4,500 mg subst.: 10,53 mg CO₂ i 1,46 mg H₂O; 5,032 mg subst.: 11,75 mg CO₂ i 1,63 mg H₂O; 7,415 mg subst.: 5,11 mg AgCl.

C₁₁H₇O₂Cl obl.: 63,74% C, 3,40% H i 17,27% Cl.

Otrzym.: 63,84% i 63,68% C; 3,63% i 3,62% H; 17,04% Cl.

Ester metylowy kwasu α -chloro- β -naftoesowego (metoda F i s c h e r a) nie jest w literaturze opisany. Bezbarwne igiełki o t. topn. 50° (z etanolu).

Analiza: 6,628 mg subst.: 15,92 mg CO₂ i 2,60 mg H₂O.

C₁₂H₉O₂Cl obl.: 65,31% C, 4,09% H.

Otrzym.: 65,51% C; 4,38% H.

Chlorek β -naftylidenu znajdował się głównie we frakcjach wrzących w granicach temp. 175—185° (25 mm). Bezbarwne, krystaliczne blaszki (z etanolu) o t. topn. 114—115° i słabym zapachu aldehydu naftoesowego. Łatwo rozpuszcza się w eterze, miernie w etanolu, trudno w ligroinie. Rozkłada się pod wpływem dłuższego ogrzewania z etanolem; na świetle różowieje.

Analiza: 4,406 mg subst.: 10,17 mg CO₂ i 1,55 mg H₂O; 5,132 mg subst.: 6,91 mg AgCl.

C₁₁H₈Cl₂ obl.: 62,93% C, 3,99% H i 33,65% Cl.

Otrzym.: 62,93% C, 3,94% H i 33,31% Cl.

Zmydlenie chlorku β -naftylidenu. Zawiesinę chlorku β -naftylidenu (1,5 g) w wodzie (40 cm³) ogrzewaliśmy przez 8 godzin w zalutowanej rurze w temp. 140—150°. Utworzony aldehyd β -naftoesowy (1,2 g) przekryształizowaliśmy z wody i otrzymaliśmy bezbarwne igły o t. topn. 60—61°; w literaturze⁵⁾ podana jest t. topn. 60,5—61°.

Analiza: 4,690 mg subst.: 14,58 mg CO₂ i 2,08 mg H₂O; 5,012 mg subst.: 15,57 mg CO₂ i 2,25 mg H₂O.

C₁₁H₈O obl.: 84,63% C i 5,13% H.

Otrzym.: 84,78% i 84,72% C i 4,97% i 5,02% H.

Fenylhydrazon aldehydu β -naftoesowego. Bezbarwne kryształy (z etanolu) o t. topn. 214—215°; Weil i Ostermeir⁶⁾ podają t. topn. 217—218°, natomiast Gattermann⁷⁾ — 205—206°.

Chlorek β -menaftylylu wydzieliliśmy z frakcyj, wrzących w granicach 165—175° (25 mm) i oczyściliśmy za pomocą krystalizacji z etanolu. Zidentyfikowaliśmy go na podstawie t. topn. (47—48°) i analizy.

Analiza: 4,157 mg subst.: 11,40 mg CO_2 i 1,97 mg H_2O ; 4,934 mg subst.: 4,01 mg AgCl .
 $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{Cl}$ obl.: 74,80% C, 5,10% H i 20,11% Cl.
Otrzym.: 74,80% C, 5,31% H i 20,10% Cl.

Chlorowanie chlorku β -menaptylu. Chlorek β -menaptylu (12,3 g) chlorowaliśmy w taki sam sposób, jak α -chloro- β -metylnaftalen. Produkt reakcji po oziębieniu skrzepł. Kryształy oddzieliliśmy od oleistego produktu i krystalizowaliśmy z etanolu; otrzymaliśmy bezbarwne blaszki o t. topn. 114—115° (2,3 g), identyczne z chlorkiem β -naptylidenu (mieszany p. topn. 114—115°), oraz frakcję smolistą (5 g). Oleju (5 g) pozostałego po oddzieleniu kryształów nie badaliśmy.

Wyżej wrzące produkty chlorowania β -metylnaftalenu (195—210° przy 25 mm) miały postać gęstego, żółtawego oleju. Z frakcji tych nie udało się wyodrębnić produktów jednorodnych, jak również nic określonego nie otrzymaliśmy gdyśmy je utleniali nadmanganianem potasowym albo kwasem azotowym. Oznaczenie zawartości chloru wskazuje, że w wyższych frakcjach znajdowały się chloropochodne o więcej niż dwu atomach chloru. (Otrzymano: 46,3% Cl, gdy $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Cl}_2$ zawiera 33,65% Cl, a $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{Cl}_3$ — 56,08%).

Zakład Chemii Farmaceutycznej i Toksykologicznej
Uniwersytetu J. Piłsudskiego w Warszawie.

Streszczenie.

Z produktu chlorowania β -metylnaftalenu w temp. 220° w rozproszonym świetle dziennym wyodrębniliśmy chlorek β -menaptylu, *eso*-chloro- β -metylnaftalen i dwa nowe dwuchlorki: $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Cl}_2$ o t. topn. 78—79°, i $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Cl}_2$ o t. topn. 114—115°. Dwuchlorek o t. topn. 114—115° ma budowę (V), ponieważ po zmydleniu wodą daje aldehyd β -naftoesowy. Dwuchlorek o t. topn. 78—79° łatwo wymienia jeden atom chloru na grupę wodorotlenową, dając nowy chlorokarbinol $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{OCl}$ o t. topn. 98—99° (benzoesan jego topi się w temp. 68—69°); chlorokarbinol utlenia się (KMnO_4) na kwas α -chloro- β -naftoesowy, co wskazuje, że dwuchlorek o t. topn. 78—79° ma budowę (IV). *Eso*-chloro- β -metylnaftalenowi należy przypisać budowę (III), pod wpływem bowiem chloru w temp. 220° przechodzi on w chlorek α -chloro- β -menaptylu.

Summary.

The chlorination of β -methylnaphtalene at 220° with exclusion of direct sunlight gives a complex mixture of chloro-derivatives; of these, four were isolated in a pure state and examined. These were: (a) β -methyl chloride, previously described by Schulze¹⁾; (b) a chloride $C_{11}H_9Cl$ identified with *eso*-chloro- β -methylnaphtalene, obtained by Scherler²⁾ by chlorination of β -methylnaphtalene in direct sunlight, and two new dichlorides, namely (c) $C_{11}H_8Cl_2$, m. p. 78—79° and (d) $C_{11}H_8Cl_2$ m. p. 114—115°. Further chlorination of *eso*-chloro- β -methylnaphtalene affords a dichloride, m. p. 78—79°, identical with the dichloride (c); this on being digested with aqueous lead nitrate gives a new chlorocarbinoil $C_{11}H_9OCl$, m. p. 98—99°. The latter, oxidised with permanganate yields α -chloro- β -naphtoic acid. Hence the dichloride (c) and *eso*-chloro- β -methylnaphtalene possess formulae (IV) and (III), respectively. The dichloride (d), treated with water at 140—145°, transforms into β -naphtoic aldehyde; it is, therefore, evident that it should be represented by formula (V).

Department of Pharmaceutical and Toxicological Chemistry
Joseph Piłsudski University at Warsaw.

PRZYPISY.

- 1) K. Schulze, Ber. 17, 1527 (1884); 2) O. Scherler, Ber. 24, 3921 (1891); 3) W. Wislicenus i H. Wren, Ber. 38, 506 (1905); J. Braun, Ber. 56, 2165 (1923); E. Clari i L. Lombardi, Gazz. Chim. Ital., 62, 539 (1932); 4) R. Wolfenstein, Ber. 21, 1190 (1888); 5) E. Bamberger i O. Boeckmann, Ber. 20, 1118 (1887); 6) H. Weil i O. Ostermeier, Ber. 54, 3217 (1921); 7) L. Gattermann, Ann. 393, 228 (1912).
-

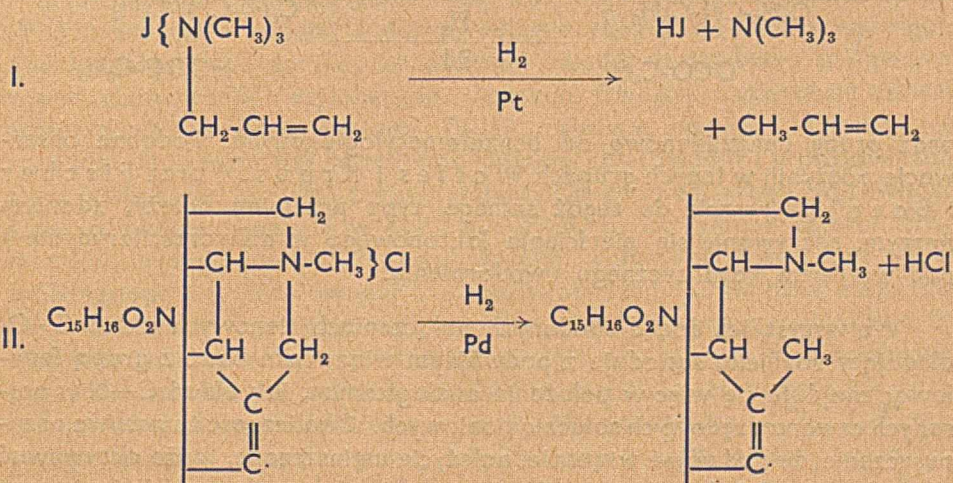
O katalicznym uwodornieniu czwartorzędowych soli amoniowych.

Über die katalytische Hydrierung der quaternären Ammoniumsalze.

(Zusammenfassung s. S. 86)

(Otrzymano 17. III. 1938 r.)

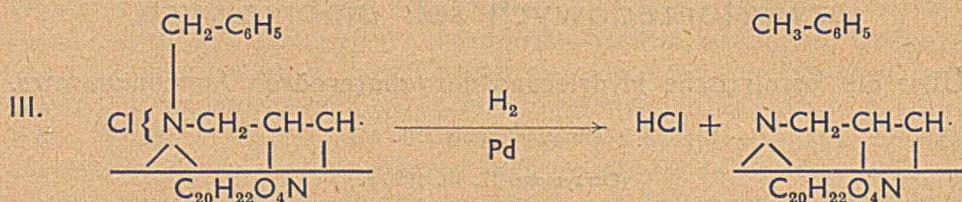
Dotychczasowe badania katalicznego uwodornienia czwartorzędowych soli amoniowych niezbicie dowodzą, że czynnikiem osłabiającym wiązanie, łączące węgiel z azotem w tych związkach jest przede wszystkim podwójne wiązanie, znajdujące się w położeniu 2—3 w stosunku do atomu azotu: $R_3N^+ - \overset{\cdot}{C} = \overset{\cdot}{C}$. Wiązanie C—N pęka w czwartorzędowych solach zarówno amin łańcuchowych, jak i pierścieniowych. Na przykład, jodek trójmetyloalliloamoniowy (I) rozpada się na trójmetyloaminę, propylen i jodowodór¹⁾; chlorek metylostrychniniowy (II) daje trzeciorzędową aminę, tzw. chano-N-metylohydrostrychninę i chlorowodór²⁾. Jeśli jednak w związkach omawianego typu podwójne wiązanie wysycić



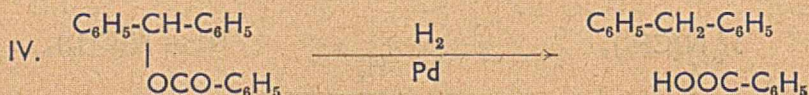
wodorem, to układ C—N stabilizuje się; na przykład ani jodek trójmetylopropyloamoniowy ani chlorek metylohydrostrychniniowy nie rozpadają się pod wpływem wodoru i palladu lub platyny nawet w temp. 95°.

Aktywujący wpływ na układ C—N wywiera podwójne wiązanie typu etylenowego (poprzednie przykłady), jak również podwójne wiązanie,

należące do grupy fenylowej. Świadczy o tym np. uwodornienie chlorku benzylodwuhydrobrucyniowego (III), dające dwuhydrobrucynę, toluen i chlorowódor³⁾, albo rozpad jodku etylobenzylu-N-trójmetyloamoniowego na trójmetyloaminę, jodowódor i o-etylotoluen¹⁾.



Rozrywanie się wiązania, łączącego węgiel z azotem w układzie $\text{R}_3\text{N}^+\text{-}\ddot{\text{C}}\text{-}\ddot{\text{C}}=\ddot{\text{C}}$, pod wpływem wodoru w obecności katalizatorów nie jest zjawiskiem odosobnionym. W literaturze ubiegłego dziesięciolecia znaleźć można sporo prac, w których opisane są wypadki pęknięcia w podobnych warunkach wiązania między węglem i tlenem. Np. *Rosenmund* i *Zetzsch*⁴⁾, uwodorniając benzoesan benzhydrylu (IV) w obecności palladu, otrzymali kwas benzoesowy i dwufenylometan. *Freudenberg*⁵⁾ w podobny sposób odczepił grupę benzylową od benzylodwuacetonoglukozy

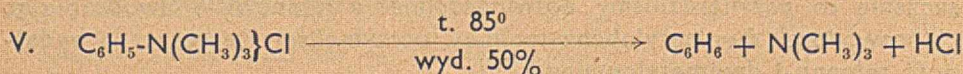


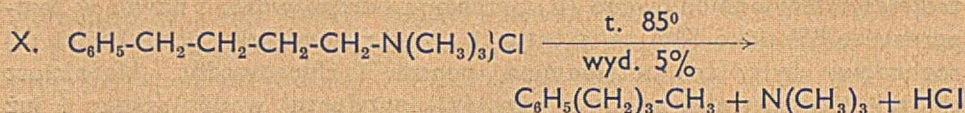
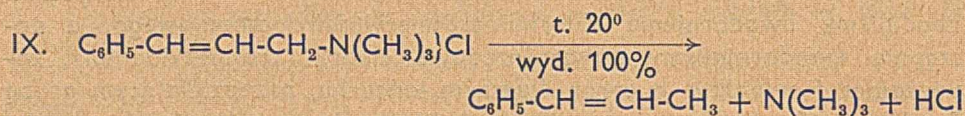
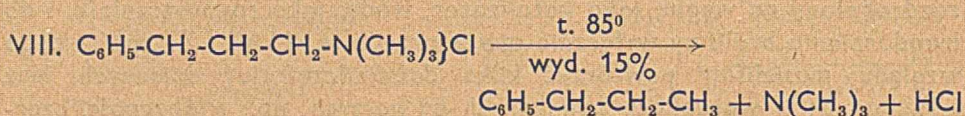
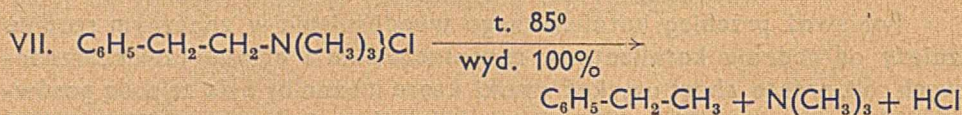
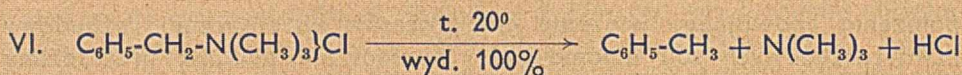
oraz grupę benzylidenową od benzalometyloglukozydu. Podobne obserwacje poczynili w innych grupach *Wolfes* i *Krauss*⁶⁾ oraz *Fischer* i *Baer*⁷⁾. Wreszcie do tegoż samego typu przemian należy, zdaniem naszym, rozrywanie się pierścienia laktonowego w anhydroscilarydynie⁸⁾ pod wpływem katalitycznego uwodornienia.

We wszystkich dotąd zbadanych połączeniach tlenowych układ C—O, ulegający rozbiciu, sąsiaduje z podwójnym wiązaniem bądź z grupą fenylową; znajdują się więc w położeniu analogicznym, jak układ C—N w opisanych czwartorzędowych solach amoniowych. Okoliczność ta nasuwa przypuszczenie, że podwójne wiązanie, należycie umieszczone, może aktywować nie tylko wiązanie łączące węgiel z azotem lub tlenem, lecz także i z innymi pierwiastkami. Z drugiej strony powstają pytania: w jakim stopniu wpływ podwójnego wiązania zależy od jego położenia względem układu C—N lub C—O, czy istnieją grupy potęgujące albo osłabiające ten wpływ oraz jakie katalizatory najwięcej nadają się do tego rodzaju uwodorniania. Tymi sprawami zajmujemy się od paru lat i w niniejszej pracy podajemy wyniki badań, które, jak sądzimy, rzucają pewne światło na sprawę znaczenia

położenia podwójnego wiązania dla procesów katalitycznej rozbudowy czwartorzędowych soli amoniowych. Analogiczne badania prowadzimy w grupie nienasyconych amin, eterów, estrów i laktonów.

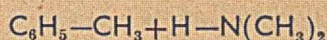
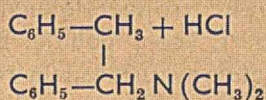
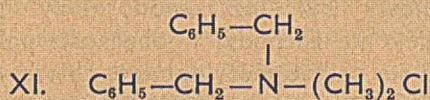
Ponieważ przebieg katalitycznego uwodornienia w znacznym stopniu zależy od rodzaju katalizatora, rozpuszczalnika i anionu czwartorzędowych soli, przeto, chcąc uzyskać wyniki, które można by było ze sobą porównywać, — we wszystkich wykonanych doświadczeniach stosowaliśmy pallad rozdrobniony na węglu, jako katalizator, wodę, jako rozpuszczalnik, i do uwodorniania braliśmy wyłącznie czwartorzędowe chlorki. Z tego samego względu musieliśmy powtórzyć kilka doświadczeń już opisanych, lecz wykonanych w warunkach odmiennych od naszych, np., w obecności czerni platynowej lub w roztworze kwasu octowego. Przede wszystkim zbadaliśmy uwodornienie chlorku trójmetylofenyloamoniowego, a następnie uwodornialiśmy czwartorzędowe chlorki trójmetyloaminy, zawierające fenylalkile o coraz dłuższym łańcuchu, przedzielającym grupę fenylową od atomu azotu. Stwierdziliśmy, że uwodornienie chlorku trójmetylofenyloamoniowego (V) przebiega bardzo wolno i nawet w temperaturze 85° tylko 50% tej substancji ulega rozbudowie; produktami tej rozbudowy były: trójmetyloamina, benzen i chlorowódor. Natomiast chlorek trójmetylobenzyloamoniowy (VI) przyłączał wodór szybko i już w temp. pokojowej całkowicie rozpadł się na trójmetyloaminę, toluen i chlorowódor. Uwodornienie chlorku trójmetylofenetyloamoniowego (VII) przebiegało wolniej i doprowadzenie reakcji do końca wymagało podniesienia temp. do 85°; produktami uwodornienia były: trójmetyloamina, chlorowódor i etylobenzen. Znacznie trwalszym okazał się chlorek trójmetylofenopropyloamoniowy (VIII); zaledwie bowiem 15% tej soli rozpadło się w temp. 85° na trójmetyloaminę, chlorowódor i propylobenzen. Gdy jednak do chlorku trójmetylofenopropyloamoniowego wprowadziliśmy podwójne wiązanie w położenie 2—3, to otrzymany chlorek trójmetylostyryloamoniowy (IX) znowu szybko i całkowicie rozszczepił się na trójmetyloaminę, chlorowódor i propylobenzen. Odwrotny efekt zaobserwowaliśmy, wysycając wodorem pierścień benzenowy w chlorku trójmetylobenzyloamoniowym: otrzymany chlorek trójmetylosześciohydrobenzyloamoniowy, jak należało spodziewać się, zupełnie wodoru nie przyłączał. Wreszcie wprowadzenie jeszcze jednego ogniwa — CH₂ — do łańcucha, łączącego azot z grupą fenylową, niemal całkowicie zniweczyło wpływ tej grupy na układ N—C; uwodorniając chlorek trójmetylofenobutyloamoniowy (X) przez 69 godzin w temp. 85°, zdołaliśmy rozszczepić zaledwie 5% tej substancji.





W grupie naftalenu stwierdziliśmy, że katalityczne uwodornienie chloru trójmetylo- α -naftyloamoniowego, jak i β -naftyloamoniowego przebiega szybciej, niż chloru trójmetylofenyloamoniowego; obydwie substancje odczepiają trójmetyloaminę ilościowo, a powstający naftalen ulega uwodornieniu na dwuhydronaftalen (badanie tego węglowodoru jest w toku). Podobnie zachowuje się chlorek trójmetylo- β -menaftyloamoniowy; rozpada się on całkowicie na trójmetyloaminę, chlorowódor i dwuhydrometylonaftalen.

Badając katalityczne uwodornienie chloru dwumetylodwubenzylamoniowego (XI), mieliśmy możliwość wykazania, że wiązanie, łączące węgiel z azotem, daje się rozerwać nie tylko w czwartorzędowych solach amoniowych, zawierających ugrupowanie $\text{R}_3\text{N}^+\text{-}\ddot{\text{C}}\text{-}\dot{\text{C}}=\ddot{\text{C}}$, lecz także w trzeciorzędowych aminach tego typu, co dotąd w literaturze nie było notowane. Otrzymaliśmy bowiem jako produkty uwodornienia chloru dwumetylodwubenzylamoniowego, toluen, chlorowódor i dwumetyloaminę. Wynik ten świadczy, że uwodornienie chloru dwumetylodwubenzylamoniowego przebiega w dwu fazach: najpierw tworzy się toluen, chlorowódor i dwumetylobenzylamina, a następnie dwumetylobenzylamina (XII), reagując z wodorem, rozpada się na toluen i dwumetyloaminę. Przypuszczenie to potwierdziliśmy doświadczalnie; a mianowicie uwodorniając chlorowodorek dwumetylobenzylaminy, otrzymaliśmy teoretyczną wydajność toluenu i dwumetyloaminy.



CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Katalizator. Węgiel kostny Mercka oczyszczaliśmy przez wielokrotne wytrawianie 25% kwasem solnym; następnie wymywaliśmy go wodą, suszyliśmy na łaźni wodnej i bezpośrednio przed użyciem do przyrządzenia katalizatora prażyliśmy do czerwoności przez 30 minut. Po ostygnięciu, węgiel zawieszaliśmy w wodnym roztworze chlorku palladu i otrzymaną zawiesinę nasycaliśmy wodorem, mieszając w temp. pokojowej w przyrządzie typu F i s c h e r - F r i e d r i c h s⁹⁾). Kolbę tego przyrządu napełnialiśmy we wszystkich doświadczeniach jednakową ilością gazu, a mianowicie: 150 cm³ wodnego roztworu substancji (zwykle około 10 g) przeznaczonej do uwodorniania i 100 cm³ wodnej zawiesiny katalizatora, w skład którego wchodziły: 10 g węgla i 0,3 g chlorku palladu.

Objętość wodoru, pochłoniętego w naszych doświadczeniach, podajemy po przeliczeniu na warunki normalne (t = 0°, ciśn. 760 mm). Obok t. topn. substancji, przez nas przygotowanych podajemy w nawiasie t. topn. zaczerpnięte z literatury, przy czym ostatnia liczba w nawiasie oznacza odnośną pozycję w przypisach.

Uwodornienie chlorku trójmetylofenyloamoniowego. Chlorek trójmetylofenyloamoniowy otrzymaliśmy, ogrzewając na łaźni wodnej przez 3 godziny wodną zawiesinę jodku trójmetylofenyloamoniowego z dużym nadmiarem świeżo strąconego chlorku srebra. Wodny roztwór powstałego chlorku trójmetylofenyloamoniowego odsączyliśmy od soli srebrowych i odparowaliśmy do suchości na łaźni wodnej. Otrzymaną bezbarwną, krystaliczną, higroskopijną masę zidentyfikowaliśmy z chlorkiem trójmetylofenyloamoniowym na podstawie t. topn. (155°, 10) i analizy chlorozłocianu.

Analiza: 8,993 mg subst.: 3,70 mg Au;

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{NCl}$. AuCl₃ obl.: 41,51% Au; otrzym.: 41,15% Au.

Jodek trójmetylofenyloamoniowy, którego użyliśmy do przyrządzenia opisanego chlorku, przygotowaliśmy według metody E m d e g o¹⁰⁾). Sól ta, zgodnie z opisem tego autora, miała postać bezbarwnych blaszek o t. topn. 227—229° (228—229°; 11).

Analiza: 5,754 mg subst.: 8,68 mg CO₂ i 2,82 mg H₂O;

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{NJ}$ obl.: 41,06% C i 5,32% H; otrzym.: 41,13% C i 5,48% H.

Chlorek trójmetylofenyloamoniowy był już uwodorniany przez E m d e g o¹⁰⁾, który podaje, że reakcja nie zachodzi w obecności palladu, a wobec platyny substancja rozpada się na trójmetyloaminę, chlorowódór i benzen. Powtarzając to doświadczenie w obecności palladu, stwierdziliśmy, że chlorek trójmetylofenyloamoniowy (9g) w temp. pokojowej pochłaniał wodór z szybkością 1 cm³ na minutę, jednak po upływie 50 minut reakcja całkowicie ustała. Po zanurzeniu kolby w łaźni wodnej o temp. 85° przyłączanie wodoru wznowiło się, przebiegało wolno i ustało po upływie 35 godzin, gdy objętość pochłoniętego wodoru wynosiła 712 cm³ (2H obl. : 1187 cm³). Płyn poreakcyjny o zapachu benzenu odsączyliśmy od katalizatora, odparowaliśmy do małej objętości (10 cm³), zalkalizowaliśmy ługiem sodowym i wydzieloną trójmetyloaminę oddestylowaliśmy do kwasu solnego. Otrzymaliśmy 2,7 g chlorowodoru trójmetyloaminy, który zidentyfikowaliśmy, przyrządzając chloroplatynian; topił się on w temp. 241° (242—243°; 12).

Analiza: 8,966 mg subst.: 3,294 mg Pt;

(C₃H₆N · HCl)₂ · PtCl₄ obl.: 36,91% Pt; otrzym.: 36,74% Pt.

Alkaliczny płyn, pozostały po oddestylowaniu trójmetyloaminy, dodawszy eteru kilkakrotnie wyklóciliśmy, aby usunąć ślady dwumetyloaniliny (patrz niżej). Warstwę wodną wysyciliśmy dwutlenkiem węgla, odparowaliśmy do suchości i pozostałość wytrawiliśmy chloroformem. Wyciąg chloroformowy wysuszyliśmy i po przesączeniu odparowaliśmy do suchości; otrzymaliśmy 3,7 g bezbarwnej krystalicznej substancji, którą zidentyfikowaliśmy z chlorkiem trójmetylofenyloamoniowym; 0,1 g tej substancji dało z chlorkiem złota 0,265 g (obl. : 0,275 g) chlorozłocianu o t. topn. 154°.

Analiza: 7,030 mg subst.: 2,917 mg Au;

C₆H₁₄NCl · AuCl₃ obl.: 41,51% Au; otrzym.: 41,49% Au.

Ślepa próba. Nasycony wodny roztwór chlorku trójmetylofenyloamoniowego zalkalizowaliśmy ługiem sodowym i otrzymany płyn poddaliśmy destylacji; w destylacie stwierdziliśmy, zgodnie ze spostrzeżeniem Groenewouda i Robinsona¹³⁾, małą ilość dwumetyloaniliny, natomiast trójmetyloaminy wykryć nie zdołaliśmy.

Uwodornienie chlorku trójmetylobenzyloamoniowego (powtórzenie doświadczenia E m d e g o). Chlorek trójmetylobenzyloamoniowy otrzymaliśmy w sposób następujący: etanolowy roztwór chlorku benzylu nasyciliśmy w temp. pokojowej trójmetyloaminą, po 24 godzinach płyn odparowaliśmy do małej objętości, zadaliśmy eterem i wydzielony chlorek trójmetylobenzyloamoniowy wymyliśmy eterem. Bezbarwne, higroskopijne kryształy o t. topn. 236° (235°; 14); chlorozłocian miał postać żółtych igiełek o t. topn. 139° (137°; 10).

Analiza: 6,794 mg subst.: 2,719 mg Au;

C₁₀H₁₆NCl · AuCl₃ obl.: 40,32% Au; otrzym.: 40,01% Au.

Chlorek trójmetylobenzyloamoniowy (10 g) uległ rozbiciu w temp. pokojowej, na toluen, trójmetyloaminę i chlorowodór, przy czym przyłączanie się wodoru zachodziło z przeciętną szybkością około 3 cm³ na minutę tak, że reakcja ustała po upływie 8 godzin; objętość pochłoniętego wodoru wynosiła 1288 cm³ (2H obl.: 1211 cm³). Zawartość kolby miała zapach toluenu; węglowodór (3 g) oddestylowaliśmy z parą wodną i uznaliśmy za toluen, ponieważ (a) miał on t. wrz. 109—110°; (b) nitrowany według sposobu Beilsteina i Kuhlberga¹⁵) dał krystaliczną nitropochodną o t. topn. (69—70°) 2,4-dwunitrotoluenu; (c) pod wpływem nadmanganianu potasowego utlenił się na kwas benzoesowy (t. topn. 122°).

Analiza: 5,623 mg subst.: 14,23 mg CO₂, 2,57 mg H₂O;
C₈H₈CO₂H obl.: 68,85% C i 4,92% H; otrzym.: 69,02% C i 5,11% H.

Ciecz, pozostała po odpędzeniu toluenu, odsączyliśmy od katalizatora, zagęściliśmy do małej objętości (10 cm³) i po zalkalizowaniu ługiem sodowym poddaliśmy destylacji, zbierając destylat do kwasu solnego. Z destylatu wyodrębniliśmy 4,9 g krystalicznej substancji, którą zidentyfikowaliśmy z chlorowodorkiem trójmetyloaminy na podstawie t. topn. (241°) i analizy chloroplatynianu.

Analiza: 10,405 mg subst.: 3,831 mg Pt;
(C₃H₉N · HCl)₂PtCl₄ obl.: 36,91% Pt; otrzym.: 36,74% Pt.

Próba wyodrębnienia substancji organicznych z płynu, pozostałego po oddestylowaniu trójmetyloaminy dała wynik ujemny.

Z wydajności chlorowodorku trójmetyloaminy wynika, że w trakcie katalitycznego uwodorniania 96% chlorku trójmetylobenzyloamoniowego uległo rozbudowie. Toluenu otrzymaliśmy wprawdzie tylko 3 g, co stanowi 55% wydajności teoretycznej, niedobór jednak, jak to stwierdziliśmy, był spowodowany wsiąkaniem tego węglowodoru w korki i przewody gumowe. W następnych doświadczeniach, a szczególnie wykonanych w wyższej temp., straty węglowodorów były jeszcze większe i dlatego stopień rozpadu badanych związków obliczaliśmy na podstawie ilości pobranego wodoru, lub (co najpewniejsze) na podstawie ilości wyodrębnionego chlorowodorku trójmetyloaminy.

Uwodornienie chlorku trójmetylo-β-fenetyloamoniowego. W celu przyrządzenia chlorku trójmetylo-β-fenetyloamoniowego, roztwór chlorku fenetylu (5 g) w etanolu (20 cm³) nasyciliśmy w temp. pokojowej trójmetyloaminą i ogrzewaliśmy w zalutowanej rurze przez 7 godzin w temp. 100°. Otrzymany płyn odparowaliśmy do gęstości syropu, który zadaliśmy eterem. Wydzielony chlorek trójmetylo-β-fenetyloamoniowy przemyliśmy eterem i wysuszyliśmy w eksikatorze próżniowym. Otrzymaliśmy bezbarwną, krystaliczną, higroskopijną masę (6,8 g). Chlorozłocien miał postać złotych igiełek o t. topn. 155° (156°; 16).

Analiza: 14,158 mg subst.: 5,542 mg Au;

$C_{11}H_{18}NCl \cdot AuCl_3$ obl.: 39,20% Au; otrzym.: 39,1% Au.

Pochłanianie wodoru przez chlorek trójmetylo- β -fenetyloamoniowy (10 g) w temp. pokojowej zachodziło z szybkością około 1 cm³ na minutę, ale po upływie godziny ustało. W temp. 85° uwodornienie wznowiło się, przebiegało szybciej i ustało po upływie 8 godzin, gdy objętość pobranego wodoru wynosiła 1160 cm³ (2H obl.: 1120 cm³). Musimy zaznaczyć, że według E m d e g o chlorek trójmetylo- β -fenetyloamoniowy nie przyłącza wodoru ani w obecności palladu ani czerni platynowej. Produkty reakcji wyodrębniliśmy w taki sam sposób, jak w poprzednim doświadczeniu i otrzymaliśmy 3 g (teor.: 5,6 g) etylobenzenu i 5 g (teor.: 5,1 g) chlorowodorku trójmetyloaminy. Etylobenzen zidentyfikowaliśmy na podstawie t. wrz. (136°), a chlorowodorek trójmetyloaminy na podstawie t. topn. (240—241°) i analizy chloroplatynianu.

Analiza: 17,840 mg subst.: 6,516 mg Pt;

$(C_2H_5N \cdot HCl)_2PtCl_4$ obl.: 36,91% Pt; otrzym.: 36,53% Pt.

Uwodornienie chlorku trójmetylo- γ -fenopropylamoniowego. γ -Fenopropylaminę, przyrządzoną za pomocą metody Michaelisa i Jacobiego¹⁷⁾, zmetylowaliśmy jodkiem metylu w obecności metylanu sodu w roztworze metanolu. Z powstałego jodku trójmetylo- γ -fenopropylamoniowego, który topił się w temp. 178—179° (175,5°; 18), przygotowaliśmy, działaniem wodnej zawiesiny chlorku srebra, chlorek trójmetylo- γ -fenopropylamoniowy. Związek ten zidentyfikowaliśmy na podstawie t. topn., (180—181°; 18) i analizy chlorozłocianu.

Analiza: 36,297 mg subst.: 13,80 mg Au;

$C_{12}H_{20}NCl \cdot AuCl_3$ obl.: 38,15% Au; otrzym.: 38,03% Au.

Chlorek trójmetylo- γ -fenopropylamoniowy (10 g) przyłączył w temp. pokojowej przez pierwsze 90 minut 40 cm³ wodoru, po czym reakcja ustała. Po ogrzaniu kolby do temp. 85° reakcja rozpoczęła się na nowo i ustała po upływie 53 godzin (według obserwacji E m d e g o uwodornienie tej substancji nie zachodzi ani wobec palladu, ani platyny); objętość pobranego wodoru wyniosła 680 cm³ (2H obl.: 1054 cm³). Płyn poreakcyjny miał zapach węglowodorowy, jednak węglowodoru (niewątpliwie był to propylobenzen) w ilości dostatecznej do zidentyfikowania nie mogliśmy otrzymać. Trójmetyloaminę wyodrębniliśmy w postaci chlorowodorku (0,6 g) i zidentyfikowaliśmy na podstawie t. topn. chloroplatynianu (240°). Płyn pozostały po oddestylowaniu trójmetyloaminy wysyciliśmy dwutlenkiem węgla i odparowaliśmy do suchości. Suchą pozostałość wytrawiliśmy chloroformem i z wyciągu chloroformowego wydzieliliśmy 8,5 g chlorku trójmetylo- γ -fenopropylamoniowego. W celu zidentyfikowania tego związku rozpuściliśmy go (1 g) w niewielkiej ilości wody i dodaliśmy jodku sodowego; obfity krystaliczny osad (0,9 g) przekryształizowaliśmy z wody i otrzyma-

liśmy bezbarwne igiełki o t. topn. 180° , a więc zgodnej z t. topn. jodku trójmetylo- γ -fenopropyloamoniowego.

Uwodornienie chlorku trójmetylo- δ -fenobutyloamoniowego. Substancję, przeznaczoną do uwodorniania, przyrządziliśmy w sposób następujący: Do mieszaniny pięciochlorku fosforu (63 g) z chloroformem (100 g) dodawaliśmy porcjami w temp. 0° świeżo przedestylowanego alkoholu γ -fenopropyloowego (40,5 g o t. wrz. $236-237^{\circ}$); po upływie 24 godzin odpędziliśmy chloroform i tlenochlorek fosforu; pozostałość wyekstrahowaliśmy eterem, wyciąg eterowy wymyliśmy roztworem sody, wysuszyliśmy i ciecz, pozostałą po oddestylowaniu eteru, rozfrakcjonowaliśmy pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany chlorek γ -fenopropyloowy (t. wrz. $217-220^{\circ}$; 760 mm; wydajność 23 g) zużyliśmy do przygotowania δ -fenobutyloaminy według sposobu *B r a u n a*¹⁹). Aminę tą zmetylowaliśmy jodkiem metylu i z powstałego jodku trójmetylo- δ -fenobutyloamoniowego (bezbarwne kryształy o t. topn. 191° ; l. c.) przygotowaliśmy w zwykły sposób chlorek trójmetylo- δ -fenobutyloamoniowy. Związek ten scharakteryzowaliśmy jako chlorozłocian; pochodna ta miała postać złotawych blaszek (z wodnego etanolu) o t. topn. $149-150^{\circ}$.

Analiza: 16,596 mg subst.: 6,150 mg Au;

$C_{13}H_{22}NCl \cdot AuCl_3$ obl.: 37,12% Au; otrzym.: 37,05% Au.

Chlorek trójmetylo- δ -fenobutyloamoniowy nie przyłączał wodoru w temp. pokojowej; w temp. 85° reakcja przebiegała bardzo wolno i po upływie 69 godzin ustała; objętość zużytego wodoru wyniosła 220 cm^3 (2H obl.: 1008 cm^3). Produkty reakcji rozdzieliliśmy tak, jak w poprzednich doświadczeniach, i otrzymaliśmy 0,2 g chlorowodorku trójmetyloaminy (chloroplatynian topił się w temp. 240°) i 9,5 g wyjściowego chlorku trójmetylo- δ -fenobutyloamoniowego, który zidentyfikowaliśmy na podstawie t. topn. chlorozłocianu (150°) i t. topn. jodku (189°); z 1 g chlorku otrzymaliśmy 0,85 g jodku.

Uwodornienie chlorku trójmetylostyryloamoniowego (powtórzenie doświadczenia *E m d e g o*). Chlorek trójmetylostyryloamoniowy otrzymaliśmy z alkoholu cynamonowego za pomocą metody *E m d e g o*¹⁰); zidentyfikowaliśmy go na podstawie t. topn. (186° ; 20) i analizy chlorozłocianu.

Analiza: 12,358 mg subst.: 4,722 mg Au;

$C_{12}H_8NCl \cdot AuCl_3$ obl.: 38,28% Au; otrzym.: 38,21% Au.

Chlorek trójmetylostyryloamoniowy (10 g) przyłączył w temp. pokojowej w ciągu 5 godzin 1287 cm^3 wodoru (2H obl.: 1054 cm^3). Powstały węglowodór (4 g) oddestylowaliśmy z parą wodną i na podstawie t. wrz. ($158-159^{\circ}$) uznaliśmy za propylobenzen. Z płynu, pozostałego po oddestylowaniu propylobenzenu, wyodrębniliśmy 2 g chlorowodorku trójmetyloaminy (chloroplatynian topił się w temp. 240°) i 5,5 g krystalicznej

substancji, którą zidentyfikowaliśmy z chlorkiem trójmetylo- γ -fenopropiloamoniowym; z 1 g tej substancji otrzymaliśmy 0,9 g jodku o t. topn. 179° (jodek trójmetylo- γ -fenopropiloamionowy topi się w temp. 178—179°).

Uwodornianie chlorku dwumetylodwubenzylamoniowego. Chlorek dwumetylodwubenzylamoniowy przygotowaliśmy według przepisu E m d e g o¹⁰); chlorozłocian tej substancji topił się w temp. 166° (166°; 10).

Analiza: 11,956 mg subst.: 4,152 mg Au;
 $C_{16}H_{20}NCl \cdot AuCl_3$ obl.: 34,89% Au; otrzym.: 34,72% Au.

Chlorek dwumetylodwubenzylamoniowy uwodornialiśmy w temp. pokojowej oraz w temp. 85°. W pierwszym doświadczeniu 10 g substancji pobrało w przeciągu 4 godzin 872 cm³ wodoru (2H obl. : 863 cm³). Z płynu poreakcyjnego wyodrębniliśmy 3 g toluenu (t. wrz. 111—112°; t. topn. dwunitropochodnej 69—70°), 0,1 g chlorowodoru dwumetyloaminy (t. topn. chloroplatynianu 219°; 21) i 4,3 g dwumetylobenzylaminy. Aminę tę zidentyfikowaliśmy na podstawie t. wrz. (178°; 10) oraz t. topn. (142°) i analizy chlorozłocianu.

Analiza: 5,589 mg subst.: 2,315 mg Au;
 $C_9H_{13}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ obl.: 41,51% Au; otrzym.: 41,42% Au.

E m d e, uwodorniając chlorek dwumetylodwubenzylamoniowy, wyodrębnił tylko toluen i dwumetylobenzylaminę.

W drugim doświadczeniu — 10 g chlorku dwumetylodwubenzylamoniowego pobrało w temp. pokojowej w przeciągu 5 godzin 898 cm³ wodoru (2H obl. 863 cm³); gdy jednak temp. podnieśliśmy do 85°, to pochłanianie wodoru rozpoczęło się na nowo: substancja przyłączyła jeszcze 883 cm³ tego gazu, i dopiero po 16 godzinach reakcja ustała (ogółem zużyło się 1781 cm³ wodoru, podczas gdy 4H wymaga 1726 cm³). Powstały toluen (4 g o t. wrz. 111°) oddestylowaliśmy z parą wodną. Z pozostałego płynu wyodrębniliśmy w zwykły sposób 3,2 g chlorowodoru dwumetyloaminy. Chloroplatynian, przyrządzony z tej soli topił się w temp. 219°, podczas gdy w literaturze podawane są temp. 205°¹⁰) i 206°²¹). Aby tą niezgodność wyświetlić, przygotowaliśmy chloroplatynian, wychodząc z najczystszej dwumetyloaminy; topił się on, jak nasz preparat, w temp. 219°, przy czym t. topn. nie obniżała się po domieszczeniu chloroplatynianu, przyrządzonego z dwumetyloaminy, którą otrzymaliśmy przez uwodornienie chlorku dwumetylodwubenzylamoniowego. Przyczyną niezgodności jest niewątpliwie różna szybkość ogrzewania; powolne ogrzewanie wywoływało stapianie się obu preparatów w niższej temp. Obydwa chloroplatyniany zanalizowaliśmy; pierwsze liczby odnoszą się do preparatu, otrzymanego z czystej dwumetyloaminy:

Analizy: 18,033 mg subst.: 7,009 mg Pt; 26,234, mg subst.: 9,733 mg Pt;
 $(C_2H_5N \cdot HCl)_2PtCl_4$ obl.: 38,98 % Pt; otrzym.: 38,88% Pt i 38,65% Pt.

Uwodornienie chlorku trójmetylo- β -menaftyloamoniowego. Chlorek trójmetylo- β -menaftyloamoniowy przygotowaliśmy w sposób następujący. Roztwór chlorku β -menaftyłu (10 g o t. topn. 48—49°) w etanolu (100 cm³) nasyciliśmy w temp. pokojowej trójmetyloaminą; po 24 godzinach plyn odparowaliśmy do suchości i pozostałość wysuszyliśmy w próżni w temp. 100°. Otrzymany produkt miał postać białej krystalicznej masy (13,1 g), bardzo łatwo rozpuszczalnej w wodzie, metanolu i etanolu; trudniej w acetonie, bardzo trudno w octanie etylu, eterze i ligroinie. Ponieważ nie udało się go przekształcić, przeto scharakteryzowaliśmy go jako chlorozocian; pochodna ta krystalizowała z wodnego etanolu w postaci żółtych blaszek o temp. topn. 188°.

Analiza: 16,826 mg subst.: 6,136 mg Au;

C₁₄H₁₈NCl. AuCl₃ obl.: 36,57% Au; otrzym.: 36,48% Au.

Chlorek trójmetylo- β -menaftyloamoniowy uwodornialiśmy w temp. pokojowej; pochłanianie wodoru ustało po 50 godzinach, gdy ilość pobranego wodoru wynosiła 1883 cm³ (4H obl.: 1906 cm³). Plyn poreakcyjny destylowaliśmy z parą wodną i otrzymaliśmy 3 g węglowodoru o składzie dwuhydrometylonaftalenu. Miał on postać bezbarwnej cieczy o swoistym zapachu; charakteryzują go następujące stałe fizyczne: t. wrz. 226—228° (755 mm); D₁₅¹⁸ = 0,9717; n_D¹⁷ = 1,558; MR = 60 (obl.: 46,7).

Analiza: 5,431 mg subst.: 18,28 mg CO₂ i 4,19 mg H₂O; 4,957 mg subst.: 16,71 mg CO₂ i 3,78 mg H₂O. C₁₁H₁₂ obl.: 91,64% C i 8,33% H; otrzym.: 91,73% i 91,94% C; 8,63% i 8,53% H.

Z płynu, pozostałego po odpędzeniu dwuhydrometylonaftalenu, otrzymaliśmy w sposób opisany w poprzednich doświadczeniach 4,1 g chlorowodoru trójmetyloaminy. Chloroplatynian topił się w temp. 240°.

Analiza: 9,308 mg subst.: 3,430 mg Pt.

(C₃H₉NHCl)₂PtCl₄ obl.: 36,91% Pt; otrzym.: 36,84% Pt.

Uwodornienie chlorowodoru dwumetylobenzyloaminy. Dwumetylobenzyloaminę, otrzymaną według sposobu E m d e g o¹⁰), rozpuściliśmy w równocząsteczkowej ilości rozcieńczonego kwasu solnego i uwodornialiśmy najpierw w temp. pokojowej (47 godzin; ilość pobranego wodoru — 936 cm³), a potem w temp. 85° (14 godzin). Ogólna ilość pobranego wodoru wynosiła 1369 cm³ (2H obl.: 1547 cm³). Produktami uwodornienia były: 1 g toluenu (t. wrz. 110—111°) i dwumetyloamina, którą wyodrębniliśmy jako chlorowoderek i zidentyfikowaliśmy, przyrządzając chloroplatynian o t. topn. 219°.

Próba uwodornienia chlorku trójmetyloheksahydrobenzyloamoniowego (niebieskawe, higroskopijne kryształy o t. topn. 259°; chlorozocian — skupienia żółtych igiełek o t. topn. 140—141°) dała wynik ujemny zarówno w temp. pokojowej, jak i w temp. 85°. 6,5 g substancji uwodornialiśmy przez 9 godzin w temp. 85°; objętość pochłoniętego wodoru wyniosła 40 cm³ (2H obl.: 762 cm³).

Zusammenfassung.

Emde und, unabhängig von ihm, Achmatowicz, hatten festgestellt, dass in quaternären Salzen der Amine vom Typus des Allyl-, bzw. Benzylamins die Bindung N—C unter Einwirkung von Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren gespalten wird. Unter der Annahme, dass die Äthylen- bzw. Benzol-Doppelbindung auf die N—C-Bindung der genannten Verbindungen „aktivierend“ einwirkt, haben wir eine Untersuchung des Zusammenhanges zwischen der Lage der Doppelbindung und der Stärke ihres Einflusses auf die Spaltbarkeit der N—C-Bindung vorgenommen.

In erster Linie wurde die Hydrierung des Trimethylphenyl-ammoniumchlorides untersucht, dann wurden quaternäre Chloride der substituierten Trimethylamine hydriert, welche Phenylalkyle mit immer längerer Kette zwischen der Phenylgruppe und dem Stickstoffatom enthielten. Wir haben festgestellt, dass die Hydrierung des Trimethyl-phenyl-ammoniumchlorides (V) sehr langsam erfolgt und dass sogar bei 85° nur 50% dieser Verbindung einen Abbau in Benzol und Trimethylaminhydrochlorid erleiden. Das Trimethyl-benzyl-ammoniumchlorid (VI) nimmt hingegen schon bei Zimmertemperatur Wasserstoff auf und wird vollständig in Toluol und Trimethylaminhydrochlorid zerlegt. Die Hydrierung von Trimethyl-phenäthyl-ammoniumchlorid (VII) vollzieht sich etwas langsamer; um die Reaktion zu Ende zu führen musste die Temperatur auf 85° gesteigert werden; es entstanden dabei Äthylbenzol und Trimethylaminhydrochlorid. Das Trimethyl-phenylpropyl-ammoniumchlorid (VIII) erwies sich als bedeutend widerstandsfähiger, da bei 85° kaum 15% des Salzes in Propylbenzol und Trimethylaminhydrochlorid gespalten wurden. Durch Verlängerung der Kette zwischen der Phenylgruppe und dem Stickstoffatom um noch ein CH₂-Glied wurde schliesslich der Einfluss der Phenylgruppe auf die Spaltbarkeit der N—C-Bindung fast völlig aufgehoben; das Trimethyl-phenylbutyl-ammoniumchlorid (IX) zerfiel bei 85° nur zu 5%. Wurde in das Trimethyl-phenylpropyl-ammoniumchlorid eine Doppelbindung in der Lage 2—3 eingeführt, so liess sich das erhaltene Trimethyl-styryl-ammoniumchlorid (X) wiederum rasch und gänzlich in Propylenbenzol und Trimethylaminhydrochlorid spalten. Die Hydrierung des Benzolringes im Trimethyl-benzyl-ammoniumchlorid übte einen entgegengesetzten Einfluss aus; das erhaltene Trimethyl-hexahydrobenzyl-ammoniumchlorid unterlag, wie wir vorausgesehen haben, keinem katalytischem Abbau.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass der Einfluss der Doppelbindung auf die Spaltbarkeit der N—C-Bindung am stärksten ist, wenn diese Äthylen- bzw. Benzol-Doppelbindung hinsichtlich des Stickstoffatoms der N—C-Gruppe die Lage 2—3 einnimmt: $R_3\overset{+}{N}-\overset{\cdot}{C}=\overset{\cdot}{C}$.

In der Gruppe der Naphtalinverbindungen haben wir festgestellt, dass die katalytische Hydrierung des Trimethyl- α -naphtyl-ammoniumchlorides sowie die des Trimethyl- β -naphtyl-ammoniumchlorides rascher

erfolgt, als dies bei Trimethyl-phenyl-ammoniumchlorid der Fall war. Die beiden Verbindungen spalten quantitativ Trimethylamin ab. Analoges Verhalten weist Trimethyl- β -menaphthyl-ammoniumchlorid auf.

Die katalytische Hydrierung des Dimethyl-dibenzyl-ammoniumchlorides (XI) vollzieht sich in zwei Stadien: zuerst wird Toluol und Dimethylbenzylaminhydrochlorid gebildet, dann reagiert das letztere (XII) mit Wasserstoff und wird in Toluol und Dimethylamin zerlegt. Somit haben wir festgestellt, dass die Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff nicht nur in quaternären Ammoniumsalzen, sondern auch in tertiären Aminen gespalten werden kann, worüber in der Literatur bisher keine Angaben vorhanden waren.

Warszawa. Institut für Pharmazeutische
und Toxikologische Chemie d. Universität.

PRZYPIŚY.

- 1) H. Emde i H. Kull, Arch. Pharmaz., **274**, 173 (1936); H. Emde, IX Congreso Internacional de Química Pura y Aplicada, Tomo 4, 290 (1934); H. Emde, Helv. Chim. Acta **15**, 1330 (1932);
- 2) O. Achmatowicz, Roczniki Chem., **13**, 25 (1933);
- 3) O. Achmatowicz i B. Bochwic, Roczniki Chem., **14**, 1 (1934);
- 4) K. W. Rosenmund i F. Zetzsche, Ber. **54**, 2038 (1921);
- 5) K. Freudenberg, H. Toepfler i C. Ch. Andersen, Ber. **61**, 1750, (1928);
- 6) O. Wolfes i W. Krauss, D. R. P. 407487 (1923); i 417926 (1924);
- 7) H. O. L. Fischer i E. Baer, Ber. **65**, 350 (1932);
- 8) A. Stoll, A. Hofmann i W. Kreis, Helv. Chim. Acta **17**, 1334 (1934);
- 9) Glaswerk Greiner i Friedrichs, Preisliste 1935, str. 126;
- 10) H. Emde, Arch. Pharmaz., **247**, 333, 351 (1909);
- 11) E. Bamberger i F. Tschirner, Ber. **32**, 1899 (1899);
- 12) L. Knorr, Ber. **22**, 184 (1889); R. Willstätter, Ber. **28**, 3287 (1895);
- 13) P. Groenewoud i R. Robinson, J. Chem. Soc., 1692; (1934)
- 14) Collie i Schryver, J. Chem. Soc., **57**, 778, (...);
- 15) F. Beilstein i Kuhlberg, Ann. **155**, 13, (...);
- 16) H. Emde, Apoth. Ztg. **27**, 18 (1912);
- 17) A. Michaelis i W. Jacobi, Ber. **26**, 2158 (1893);
- 18) L. Senfter i S. Tafel, Ber. **27**, 2312 (1894);
- 19) J. Braun, Ber. **43**, 2837 (1910);
- 20) H. Emde, Arch. Pharmaz. **244**, 276 (1906);
- 21) W. Rosenthaler, Der Nachweis organischer Verbindungen, 521 (1923).

Alkaloidy widłaka babimoru (*Lycopodium clavatum* L.)

Lycopodium Alkaloids. The Alkaloids of *Lycopodium Clavatum* L.

(Summary see page 94)

(Otrzymano 17. III. 1938 r.)

Pierwszy alkaloid widłaków był wyodrębniony w r. 1881 przez Boedekera¹⁾ z ziela *Lycopodium complanatum*. Boedeker nazwał go likopodyną i ustalił, że posiada on wzór cząsteczkowy $C_{32}H_{52}O_3N_2$. Drugim z kolei gatunkiem widłaka, w którym stwierdzono obecność alkaloidów był południowo-amerykański *L. saururus*, stosowany w Argentynie²⁾ jako gwałtowny lek przeczyszczający oraz jako środek wywołujący poronienie. Z ziela *L. saururus* Bardet³⁾, a następnie Adrian⁴⁾ wyodrębnili tzw. pilijaninę, którą później otrzymali w stanie czystym i badali Arata i Canzonieri⁵⁾ i ostatnio Dominguez⁶⁾. Arata i Canzonieri stwierdzili, że pilijanina ma wzór cząsteczkowy $C_{15}H_{21}ON_2$, posiada zapach koniiny, jest silnie trująca i wywołuje konwulsje i wymioty u psów. Obecność alkaloidów w europejskich gatunkach widłaka potwierdził niedawno profesor J. Muszyński⁷⁾, a Orechhoff⁸⁾ wykrył je w *L. annotinum* pochodzenia azjatyckiego.

Jak widzimy alkaloidy widłaków, jakkolwiek znane od blisko 60 lat, są bardzo mało zbadane pod względem chemicznym, i to właśnie zachęciło nas do badań, których wstępne wyniki podajemy w niniejszym komunikacie. Alkaloidy widłaków, szczególnie polskich, zainteresowały nas z innego jeszcze względu, a mianowicie dlatego, że, jak podaje profesor Muszyński²⁾ odwary z ziela *L. clavatum* i *L. selago* są stosowane przez ludność okolic Wilna oraz państw nadbałtyckich jako leki przeciw tzw. kołtunowi i wyrzutom skórny.

Z pośród kilku gatunków widłaka, rosnących w Polsce, wybraliśmy do wstępnych badań, *L. clavatum*, *L. annotinum* i *L. selago*; pierwszy z nich ze względu na to, że jest najpospolitszym widłakiem w Polsce, zaś dwa pozostałe, ponieważ według danych profesora Muszyńskiego zawierają one najwięcej alkaloidów.

Ziele *Lycopodium clavatum*, jak to ustaliliśmy, zawiera co najmniej trzy alkaloidy. Jeden z nich wyodrębniliśmy (w postaci metylojodku) również z *L. annotinum* i *L. selago*. Nasuwa to przypuszczenie, że alkaloid ten występuje we wszystkich gatunkach *Lycopodium* i dlatego nazwaliśmy go likopodyną, nie zważając na to, że nazwa ta w literaturze już istnieje i oznacza alkaloid otrzymany przez Boedekera z *L. complanatum*.

Nie sądzimy jednak, by w związku z tym mogło powstać pomieszanie nazw, istnieją bowiem dane, świadczące, że alkaloid Boedekera nie był jednorodny, lecz był mieszaniną, której głównym składnikiem była wyodrębniona przez nas likopodyna. Dwa pozostałe alkaloidy nazwaliśmy klawatyną (nazwa zaproponowana przez profesora Muszyńskiego) i klawatoksyną.

Ziele *L. clavatum* (wysuszone na powietrzu) zawiera około 0,12% alkaloidów, z tego około 40% otrzymaliśmy w stanie krystalicznym; likopodyna stanowiła 83% frakcji krystalicznej, klawatyna — 12% i klawatoksyna — 3%. Wszystkie trzy alkaloidy są trudno rozpuszczalne w wodzie; wodne ich roztwory mają gorzkawy smak i zasadowy odczyn (lakmus); są one fizjologicznie czynne, skręcają na lewo; z odczynnikami na alkaloidy dają osady bądź barwne reakcje. *Likopodyna* topi się w temperaturze 115—116°, ma wzór cząsteczkowy $C_{16}H_{25}ON$ i wykazuje własności nasyconej aminy trzeciorzędowej; nie zawiera grupy metylowej przy azocie, ani grupy metoksyłowej bądź wodorotlenowej. Tlen znajduje się najwidoczniej w układzie eterowym, ponieważ likopodyna zachowuje się biernie w stosunku do odczynników na aldehydy i ketony. Natomiast likopodyna energicznie reaguje z jodkiem metylu, dając krystaliczny *metylojodek* $C_{16}H_{25}ON \cdot CH_3J$ o t. topn. 335—337°; *metylochlorek* topi się w temp. 238—240°. Obydwa pochodne mają własności czwartorzędowych soli amoniowych, np. z tlenkiem srebra w wodnej zawiesinie dają silnie zasadowy wodorotlenek, rozpuszczalny w dowolnych ilościach wody. *Klawatyna* topi się w temp. 212—213° i ma wzór cząsteczkowy $C_{16}H_{25}O_2N$. Podobnie jak likopodyna jest ona trzeciorzędową aminą pozbawioną grup NCH_3 i OCH_3 ; w odróżnieniu od likopodyny wywiązuje z odczynnikiem Grignarda ponad jedną cząsteczkę metanu, co wskazuje na obecność co najmniej jednego czynnego wodoru; z jodkiem metylu tworzy krystaliczny *metylojodek* $C_{16}H_{25}O_2N \cdot CH_3J$ o t. topn. 317—318°. Wreszcie *klawatoksyna* topi się w temp. 185—186°, ma wzór cząsteczkowy $C_{17}H_{27}O_2N$ i, jak poprzednie dwa alkaloidy, nie posiada grup NCH_3 i OCH_3 ; oznaczenie czynnego wodoru dało wyniki dodatnie.

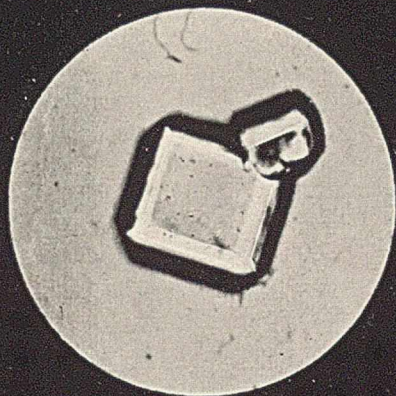
Badania budowy opisanych alkaloidów są w toku.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

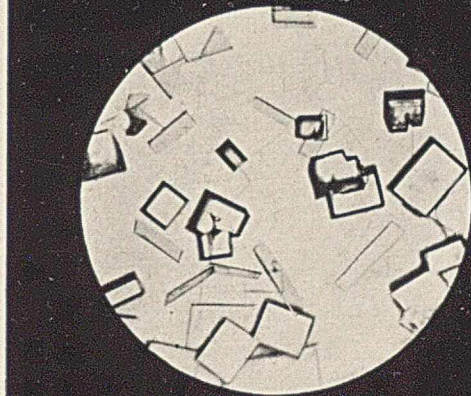
Wyodrębnienie alkaloidów. W pierwszych doświadczeniach alkaloidy z ziela widłaka babimoru wyciągaliśmy alkoholowym roztworem kwasu winowego. Gdy później stwierdziliśmy, że alkaloidy tego widłaka są trwałe i nie rozkładają się, gdy je wyciągać rozcieńczonym kwasem fosforowym, — zastosowaliśmy zamiast alkoholowego, wodny roztwór kwasu winowego. Perkolicję i wytrawianie wykonaliśmy według zasad, podanych w Farmakopei Polskiej II. Ziele braliśmy wysuszone na powietrzu, sproszkowane i przesiane przez sito nr 2. Do zwilżenia 32 kg surowca i pierwszego wy-

trawiania zużyliśmy 230 kg 0,5% wodnego roztworu kwasu winowego; do drugiego wytrawienia — 170 kg, a do trzeciego — 200 kg 0,2% kwasu winowego. Koniec wytrawiania kontrolowaliśmy za pomocą odczynnika Meyera. Wyciągi zagęszczaliśmy w temp. 40—50° pod ciśnieniem 50—70 mm w przyrządzie, zaopatrzonym w mieszałdo. Po zagęszczeniu otrzymaliśmy 12,04 kg płynu. Miał on konsystencję miodu, barwę brunatno-żółtą, odczyn kwaśny. Osad, znajdujący się w zagęszczonym wyciągu, oddzieliliśmy na lejku Buchnera i przesącz zadaliśmy 36 litrami etanolu. Wydzielony osad odsączyliśmy i przesącz zagęściliśmy w temp. 50° pod zmniejszonym ciśnieniem do objętości 3,5 litrów. Zagęszczony płyn oziębiliśmy w lodzie, zalkalizowaliśmy amoniakiem i czterokrotnie wyklóciliśmy z benzenem, biorąc go za każdym razem po 500 cm³. Następnie amoniakalny płyn zadaliśmy ługiem sodowym (100 cm³) i wyekstrahowaliśmy trzykrotnie chloroformem (po 250 cm³). Koniec wyciągania sprawdzaliśmy za pomocą odczynnika Meyera. Połączone wyciągi benzenowe i oddzielnie chloroformowe wysuszyliśmy potażem, przefiltrowaliśmy i zagęściliśmy na łaźni wodnej pod zmniejszonym ciśnieniem. Z wyciągu benzenowego otrzymaliśmy 52,4 g pozostałości, a z wyciągu chloroformowego — 6,4 g. Miała ona postać ciemnobrunatnej, ciągliwej masy, łatwo rozpuszczalnej w większości rozpuszczalników organicznych, i nie wykazywała żadnej tendencji do krystalizacji. Oczyszciliśmy ją, korzystając z dobrze znanego sposobu, polegającego na kilkakrotnym rozpuszczaniu produktu w kwasie i wydzielaniu go ponownie za pomocą alkaliów. Do oczyszczania braliśmy 5% kwas solny; kwaśne roztwory wyklóciliśmy dodawszy benzenu; warstwę wodną odsączyliśmy, alkalizowaliśmy amoniakiem i wydzielone alkaloidy wyciągaliśmy benzenem (trzykrotnie). Czynność tę wykonaliśmy 4 razy i z 58,4 g surowego produktu otrzymaliśmy: 36,3 g alkaloidów, 3,7 g produktu nierozpuszczalnego w kwasie solnym i około 17 g zanieczyszczeń nierozpuszczalnych ani w kwasie solnym, ani w rozpuszczalnikach organicznych (zanieczyszczenia te nie dawały reakcji z odczynnikiem Meyera). Frakcja alkaloidowa miała postać jasnobrunatnej, przezroczystej, niemal stałej masy. Gdy po kilku dniach masa ta zaczęła krystalizować, rozcieńczyliśmy ją acetonem (30 cm³), co znacznie przyspieszyło krystalizację. Po 3 tygodniach systematycznego oddzielania wydzielających się kryształów zebraliśmy ich 14,2 g. Z ilości tej otrzymaliśmy za pomocą krystalizacji cząstkowej najpierw z acetonu, a następnie z eteru naftowego (t. wrz. 65—70°): likopodyny — 11,8 g, klawatyny — 1,7 g i klawatoksyny — 0,4 g.

Likopodyna krystalizuje z acetonu lub eteru naftowego w postaci dużych, bezbarwnych i przezroczystych płytek o t. topn. 115—116° (rys. 1 i 2; pierwszy z nich jest dwukrotnym powiększeniem kryształu o ciężarze 0,39 g). Trudno rozpuszcza się w eterze naftowym (1 : 14 w temp. 17°), nieco więcej w acetonie (1 : 6 w temp. 17°) i metanolu; bardzo dobrze w benzenie i chloroformie. Likopodyna wykazuje $[\alpha]_{D}^{20} = -9,01^{\circ}$ (w roztworze acetonowym).

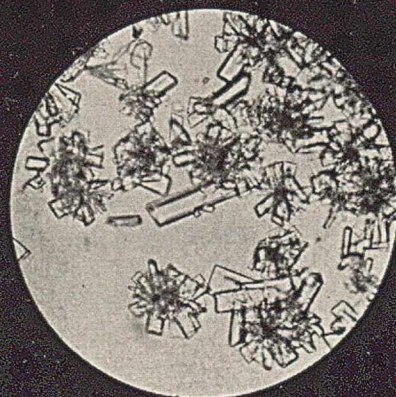


Rys. 1.



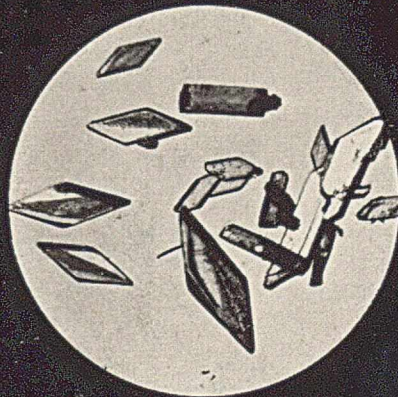
Rys. 2.

Likopodyna, $C_{16}H_{25}ON$, t. topn. $115-116^{\circ}$ (z eteru naftowego)



Rys. 3.

Klawatyna, $C_{18}H_{25}O_2N$, t. topn. $212-213^{\circ}$
(z eteru naftowego)



Rys. 4.

Klawatoksyna, $C_{17}H_{27}O_2N$, t. topn. $185-186^{\circ}$
(z eteru naftowego)

Analizy: 5,154 mg subst.: 14,605 mg CO₂ i 4,660 mg H₂O; 4,796 mg subst.: 13,595 mg CO₂ i 4,29 mg H₂O; 3,317 mg subst.: 0,170 cm³ N (24°, 763 mm); 3,100 mg subst.: 0,159 cm³ N (24,5°, 763 mm);

C₁₆H₂₅ON obl.: 77,7% C, 10,1% H i 5,7% N; otrzym.: 77,3% i 77,3% C; 10,1% i 10,0% H; 5,9% i 5,9% N.

Oznaczenie ciężaru cząsteczkowego: 0,294 mg subst. 3,995 mg kamfory, Δt = 11,2°;

0,193 mg subst., 3,194 mg kamfory, Δt = 8,7°.

C₁₆H₂₅ON obl.: M = 247; otrzym.: 262 i 278.

Oznaczenie grupy metylowej, związanej z azotem (Pregl) oraz grupy metoksylovej (Pregl) dało wynik ujemny (3,481 mg subst.). Oznaczenie czynnego wodoru (Zerewitinoff): 7,218 mg subst., 0,05 cm³ metanu (21°, 748 mm); jeden czynny wodór — obl.: 0,41%; otrzym.: 0,03%.

Likopodyna daje z odczynnikiem Marquis żółte zabarwienie, powoli zmieniające się w brudnoceglaste, a potem w słabozielonawe. Morfina w roztworze kwasu siarkowego (1,84) wywołuje zabarwienie fioletowe. Chlorek złotowy daje z roztworem likopodyny w kwasie solnym żółty osad złożony z drobnych igiełek. Ponadto roztwory (1 : 1000) likopodyny w rozcieńczonym kwasie solnym tworzą osady, zmętnienia bądź opalizacje z wielu odczynnikami na alkaloidy (odczynnik Meyera, Dragendorffa, kw. pikrynowy, woda bromowa, tanina, jak również amoniak i ług sodowy).

Roztwór likopodyny (1 g) w rozcieńczonym kwasie octowym (15 cm³ 20%) kłóciliśmy dodawszy aktywowanego węglo-palladu (0,1 g chlorku palladu, 1 g węgla kostnego, uprzednio wyprążonego i 30 cm³ wody) w atmosferze wodoru. Pochłaniania wodoru nie zaobserwowaliśmy ani w temp. pokojowej, ani w temp. 65°. Całą ilość alkaloidu wyodrębniliśmy z powrotem w stanie niezmienionym.

Metylojodek likopodyny otrzymaliśmy, dodając do acetonowego roztworu alkaloidu jodku metylu w nieznacznym nadmiarze. Mieszanina rozgrzewała się i niemal natychmiast wydzielał się krystaliczny osad metylojodku likopodyny. Związek ten (wydajność teoretyczna) bardzo trudno rozpuszcza się w wodzie i acetonie, łatwiej w metanolu. Przekrystalizowany z wody tworzy bezbarwne, dosyć długie igły o t. topn. 335—337°; na powietrzu z lekka żółknie.

Analiza: 4,676 mg subst.: 9,015 mg CO₂ i 2,960 mg H₂O; 5,522 mg subst.: 10,657 mg CO₂ i 3,663 mg H₂O; 5,114 mg subst.: 0,162 cm³ N (19°, 760 mm); 8,293 mg subst.: 4,869 mg AgJ.

C₁₆H₂₅ON · CH₃J obl.: 52,4% C, 7,2% H, 3,6% N i 32,7% J; otrzym.: 52,6% i 52,7% C; 7,3% i 7,4% H; 3,7% N i 31,7% J.

Metylochlorek likopodyny. Mieszaninę metylojodku likopodyny (1 g) ze świeżo strąconym chlorkiem srebra (z 2 g azotanu srebra) i wodą (15 cm³) ogrzewaliśmy na łaźni wodnej przez dwie godziny, często kłócąc. Przesącz po odsączeniu soli srebrowych odparowaliśmy do suchości na łaźni wodnej i pozostałość przekrystalizowaliśmy z metanolu. Metylochlorek likopodyny tworzy jasnożółtawe igiełki o t. topn. 238—240°; łatwo rozpuszcza się w wodzie, trudniej w metanolu.

Klawatyna wydziela się z roztworu w eterze naftowym (t. wrz. 65—70°) w postaci drobnych, bezbarwnych tabliczek o t. topn. 212—214° (rys. 3); z roztworu acetonowego wydziela się w postaci dużych, przezroczystych płytek kwadratowych. Bardzo trudno rozpuszcza się w eterze naftowym (1 : 1100 w temp. 17°), miernie w acetonie (1 : 63 w temp. 17° i 1 : 28 w temp. wrzenia), łatwiej w metanolu i bardzo łatwo w acetonie i chloroformie. Klawatyna ma $[\alpha]_D^{20} = -365,7^\circ$ (w roztworze acetonowym).

Analizy: 4,537 mg subst.: 12,130 mg CO₂ i 3,840 mg H₂O; 4,921 mg subst.: 13,200 mg CO₂ i 4,136 mg H₂O; 1,104 mg subst.: 0,050 cm³ N (18,5°, 754 mm); 6,375 mg subst.: 0,323 cm³ N (19,7°, 747 mm); 7,742 mg subst.: 0,90 cm³ CH₄ (21°, 748 mm).

C₁₆H₂₅O₂N obl.: 73,0% C, 9,5% H, 5,3% N, jeden czynny wodór — 0,38%; otrzym.: 72,9% i 73,1% C; 9,4% i 9,4% H; 5,2% i 5,7% N; czynnego wodoru 0,52%.

Oznaczenie ciężaru cząsteczkowego: 0,221 mg subst.: 3,701 mg kamfory, $\Delta t = 8,0^\circ$; C₁₆H₂₅O₂N obl.: 263; otrzym.: 299.

Oznaczenie grup NCH₃ i OCH₃ (3,340 mg subst.) dało wynik ujemny.

Klawatyna daje z odczynnikiem Marquis ceglaste zabarwienie, zmieniające się w purpurowo-czerwone, potem powoli w czerwono-brunatne i wreszcie w ciemnozielone. W odróżnieniu od likopodyny nie zabarwia się od roztworu morfiny w kwasie siarkowym (1,84), natomiast z odczynnikiem Erdmanna zwolna tworzy słabo-cytrynowo-żółte zabarwienie. Z chlorkiem złotowym daje trudno rozpuszczalny złocian, wydzielający się w postaci złocistych igiełek. Inne reakcje posiada takie, jak likopodyna.

Metylojodek klawatyny. Do nasyconego roztworu klawatyny (0,2 g) w acetonie dodaliśmy jodku metylowego (0,5 cm³); metylojodek klawatyny, który wkrótce wydzielił się w stanie krystalicznym, przekrystalizowaliśmy z wody. Bezbarwne igiełki o t. topn. 317—318°; bardzo trudno rozpuszcza się w acetonie, miernie w wodzie, dosyć łatwo w metanolu.

Analiza: 5,120 mg subst.: 9,480 mg CO₂ i 3,228 mg H₂O; 4,096 mg subst.: 7,578 mg CO₂ i 2,582 mg H₂O; 3,250 mg subst.: 0,098 cm³ N (23°, 754 mm); 8,290 mg subst.: 4,700 mg AgJ.

C₁₆H₂₅O₂N · CH₃J obl.: 50,4% C; 6,9% H; 3,4% N; 31,1% J; otrzym.: 50,5% i 50,4% C; 7,0% i 7,0% H; 3,4% N i 30,6% J.

Klawatoksyna wydziela się z roztworu w eterze naftowym w postaci drobnych przyrmatów o t. topn. 185—186° (rys. 4). Pod względem rozpuszczalności podobna jest do klawatyny, jednak jest nieco łatwiej rozpuszczalna.

Analizy: 4,705 mg subst.: 12,682 mg CO₂ i 4,118 mg H₂O; 5,132 mg subst.: 13,765 mg CO₂ i 4,230 mg H₂O; 2,805 mg subst.: 0,128 cm³ N (20,5°, 754 mm); 5,461 mg subst.: 0,265 m³ N (20°, 745 mm); 8,483 mg subst.: 1,03 cm³ CH₄ (21°, 748 mm).

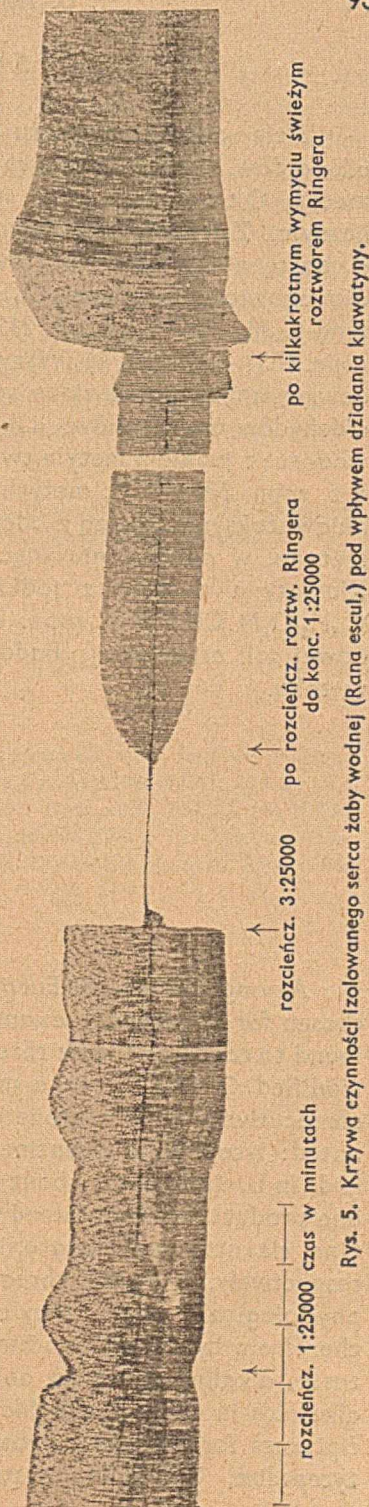
C₁₇H₂₇O₂N obl.: 73,6% C; 9,7% H; 5,1% N, jeden czynny wodór — 0,36%; otrzym.: 73,5% i 73,2% C; 10,0% i 9,3% H; 5,2% i 5,4% N i czynnego wodoru — 0,54%.

Oznaczenie cięż. cząst. : 0,214 mg subst.: 3,525 mg kamfory $\Delta t = 7,8^\circ$; obl.: 277; otrzym.: 310. Oznaczenie grup NCH₃ i OCH₃ (3,518 mg subst.) dało wynik ujemny.

Jak zaznaczyliśmy we wstępie, wszystkie trzy wyodrębnione alkaloidy widłaka babimoru są fizjologicznie czynne. Orientacyjne badania farmakologiczne tych alkaloidów uprzejmie wykonał Profesor dr J. Modrakowski (Zakład Farmakologii doświadczalnej Uniwersytetu J. Piłsudskiego), za co składamy mu wyrazy podziękowania. Badania te wykazały, że omawiane alkaloidy porażają układ nerwowy ośrodkowy u żab (*Rana temp.*) w dawkach 0,1—0,2 g/1 kg; działanie to przypomina działanie morfiny. Dawka śmiertelna dla żab przekracza 0,2 g/1 kg. Poza tym klawatyna, wprowadzona w dawce 0,2 g/1 kg do worka limfatycznego brzuszego obniża wrażliwość nerwów ruchowych mniej więcej do połowy normy. Wyodrębnione serce żaby (*Rana escul.*) zatrzymuje się w rozkurczu pod wpływem roztworu 1:50 000 likopodyny; 1:25 000 klawatoksyny; 3:25 000 klawatyny (patrz wykres).

U myszy wywołuje wprowadzenie podskórne w ilości 0,05 g/1 kg alkaloidów (klawatyny nawet do 0,1 g/1 kg) jedynie pobudzenie oddechu przy braku innych objawów widocznych; większe dawki powodują kurcze kloniczne oraz porażenie oddechu. Śmierć myszy nastąpiła po wprowadzeniu podskórnym 0,15 g/1 kg klawatyny; 0,125 g/1 kg likopodyny; 0,2 g/1 kg klawatoksyny.

Doktorowi St. Otolskiemu, dyrektorowi przemysłowo-handlowych zakładów chemicznych L. Spiess i Syn, składamy wyrazy podziękowania za pomoc udzieloną przy wyodrębnianiu opisanych alkaloidów na skalę fabryczną. Wdzięczni również jesteśmy Polskiemu Komitetowi Zielarskiemu za bezinteresownie dostarczone 86 kg ziela *Lycopodium clavatum*, a Docentowi K. Lindenfeldowi za wykonanie mikrofotografii kryształów.



Rys. 5. Krzywa czynności izolowanego serca żaby wodnej (*Rana escul.*) pod wpływem działania klawatyny.

Streszczenie.

Ziele widłaka babimoru (*Lycopodium clavatum*) zawiera około 0,12% alkaloidów, które wyodrębniliśmy za pomocą nieco zmodyfikowanej metody O t t o - S t a s s a. 40% alkaloidów otrzymaliśmy w stanie krystalicznym. Z frakcji krystalicznej, drogą krystalizacji cząstkowej z acetonu, a następnie z eteru naftowego, wyodrębniliśmy trzy nowe alkaloidy, a mianowicie likopodynę $C_{16}H_{25}ON$ o t. topn. 115—116° (rys. 1 i 2), klawatynę $C_{16}H_{25}O_2N$ o t. topn. 212—213° (rys. 3) i klawatoksynę $C_{17}H_{27}O_2N$ o t. topn. 185—186° (rys. 4). Wszystkie trzy alkaloidy mają charakter trzeciorzędowych amin; pozbawione są grup NCH_3 i OCH_3 ; nie wykazują własności aldehydów ani ketonów. Likopodyna jest nasycona i nie zawiera czynnego wodoru; z jodkiem metylu tworzy krystaliczny metylojodek $C_{16}H_{25}ON \cdot CH_3J$ o t. topn. 335—337°; metylochlorek topi się w temp. 238—240°. Klawatyna i klawatoksyna tworzą z odczynnikiem Grignard'a ponad jedną cząsteczkę metanu, w odróżnieniu więc od likopodyny zawierają grupy alkoholowe. Klawatyna reaguje z jodkiem metylu, dając krystaliczny metylojodek $C_{16}H_{25}O_2N \cdot CH_3J$ o t. topn. 317—318°, wykazujący własności czwartorzędowej soli amoniowej. Badania budowy alkaloidów widłaka babimoru są w toku.

Zakład Chemii Farmaceutycznej i Toksykologicznej
Uniwersytetu Józefa Piłsudskiego w Warszawie.

Summary.

Among the several European species of *Lycopodium*, the authors have chosen for preliminary examination *L. clavatum*. *L. clavatum* plants were found to contain at least three alkaloids. They were isolated by a somewhat modified O t t o - S t a s s method, followed by fractional crystallisation, consecutively from acetone and light petroleum. The alkaloids are designated: lycopodine, clavatine and clavatoxine. The total content of alkaloids in *L. clavatum* is about 0,12% dry weight; about 40 percent of crystalline products were obtained therefrom. The percentage contents of lycopodine, clavatine and clavatoxine in the crystalline fraction were 83, 12 and 3, respectively. All the three alkaloids possess basic properties and are physiologically active; they are soluble in dilute acids, and are precipitated therefrom by excess of ammonia or other alkalis. They are bitter to the taste, alkaline to litmus and laevorotatory. Solutions (1:1 000) of these alkaloids in dilute hydrochloric acid form precipitates with the usual precipitants for alkaloids. Lycopodine and clavatine give colour reactions too. *Lycopodine*, $C_{16}H_{25}ON$, crystallises from light petroleum in plates, m. p.

115—116°. It contains neither NMe nor OMe, and OH and NH groups are also absent. It is not hydrogenated in presence of palladinised charcoal and is indifferent towards reagents for the carbonyl-group. It forms a *methiodide* $C_{16}H_{25}ONMeI$, m. p. 335—337° and a *methochloride*, m. p. 238—240°, and both these derivatives exhibit the properties of quaternary ammonium salts. *Clavatine*, $C_{16}H_{25}O_2N$, forms tablets (light petroleum), m. p. 212—213°. *Clavatine*, in common with lycopodine and clavatoxine gives negative results in the estimation of NMe and OMe, but unlike lycopodine, evolves about 1,5 molecules of methane with Grignard's reagent. It reacts with methyl iodide, yielding the *methiodide*, $C_{16}H_{25}O_2NMeI$, m. p. 317—318°. *Clavatoxine*, $C_{17}H_{27}O_2N$, separates from light petroleum in prismatic needles, m. p. 185—186°, and contains neither NMe nor OMe, but two active hydrogen atoms.

Department of Pharmaceutical and Toxicological Chemistry,
Joseph Piłsudski University at Warsaw.

PRZYPISY.

- 1) K. Boedeker, Ann. **208**, 363 (1881); 2) J. Muszyński, Acta Soc. Bot. Poloniae, **11**, 277 (1934); 3) Winterstein-Trier, Die Alkaloide, 2 Auflage, 703 (1931); 4) Adrian, C. r., **102**, 1322 (1886); 5) P. N. Arata i F. Canzoneri, Gazz. chim. ital. **22**, 146 (1892); 6) J. A. Domínguez, Revista Centro Estud. Farm. Bioch., **20**, 534 (1931); 7) J. Muszyński, Arch. Pharm., Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. **273**, 452 (1935); 8) M. Orchoff, Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges., **272**, 673 (1934).
-

O powstawaniu 3,5-dwujodo-2-(4-)-oksypirydyny z 2-chlorowco-pochodnych pirydyny.

Über die Entstehung von 3,5-Dijodo-2-(4-)-oxy-pyridin aus 2-Halogen-derivaten von Pyridin.

(Zusammenfassung s. S. 101)

(Otrzymano 6. IV. 1938 r.)

W doświadczeniach nad otrzymaniem jodopochodnych pirydyny poza metodami bezpośredniego działania środków jodujących na pirydynę¹⁾ usiłowano także otrzymać jodopirydyny drogą wymiany atomu bromu w bromopirydynach atomem jodu przez ogrzewanie z jodowodorem. Opierając się na pracy Haitingera i Liebena²⁾, którzy przez ogrzewanie 4-chloropirydyny ze stężonym jodowodorem otrzymali 4-jodopirydynę, poddałem ogrzewaniu z jodowodorem w rurze zatopionej, w warunkach podanych przez wymienionych badaczy, 2,6-dwubromopirydynę. Uzyskuje się wtedy ciemną substancję, będącą mieszaniną dwu ciał, które dadzą się rozdzielić na zasadzie różnej rozpuszczalności w alkoholu. Obydwa związki, z których pierwszy topi się w 257°, a drugi w 326°, nie rozpuszczają się w organicznych rozpuszczalnikach i wodzie, natomiast łatwo rozpuszczają się w alkaliach i węglanach alkalicznych, wykazując tym samym swój kwasowy charakter; z roztworów alkalicznych (NaOH) wydziela się po ostudzeniu biała, krystaliczna sól sodowa obu związków. Całkowita analiza wykazała, że ciałom tym przypisać należy wzór $C_5H_3NOI_2$, nie zawierają więc bromu i posiadają skład dwujodooksypirydyn. Istotnie znane są dwie dwujodooksypirydyny o podobnych jak otrzymane ciała własnościach. I tak według metody Pfeifera³⁾ przez ogrzewanie kwasu chinolinowego w alkalicznym roztworze z roztworem jodu w jodku potasowym powstaje 2-oksy-3,5-dwujodopirydyna. Otrzymany tą drogą związek okazał się identyczny z powstającym z 2,6-dwu-bromopirydyny połączeniem o p. t. 257°. Połączenie to jest zatem 2-oksy-3,5-dwujodopirydyną. Drugi związek o p. t. 326° jest identyczny z 4-oksy-3,5-dwujodopirydyną, otrzymaną według metody Dorna i Diedricha⁴⁾, przez jodowanie 4-oksy-pirydyny chlorkiem jodu w roztworze kwaśnym.

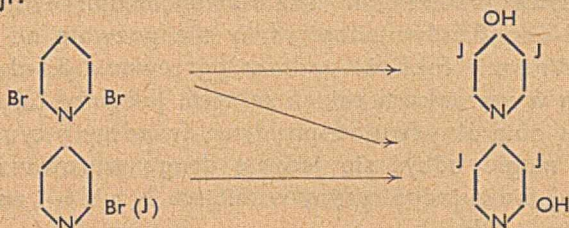
Podobnie, gdy ogrzewaniu z jodowodorem poddamy 2-bromopirydynę, to przy zachowaniu warunków takich samych, jak w reakcji 2,6-dwubromopirydyny z jodowodorem, otrzymuje się 2-oksy-3,5-dwujodopirydynę; izomeryczna 4-oksy-3,5-dwujodopirydyna nie tworzy się przy tym wcale. Użycie gotowej 2-jodopirydyny do reakcji prowadzi również tylko do powstawania 2-oksy-3,5-dwujodopirydyny.

Badając mechanizm opisanej wyżej reakcji usiłowano rozwiązać dwa zagadnienia: 1) czy obie dwujodopyridyny powstają już jako takie w czasie ogrzewania 2,6-dwubromopyridyny z jodowodorem, a nie przy dalszej przeróbce, np. podczas destylacji z parą wodną w ośrodku węgla sodowego. Mogłaby bowiem zajść ewentualność, że produktem właściwej reakcji jest 2,3,5-trójjodopyrydyna, oraz 3, 4, 5-trójjodopyrydyna, te zaś, ogrzewane w ośrodku alkalicznym, wymieniają jod, znajdujący się przy węglu 2- i 6- na grupę—OH; byłoby to do pomyślenia, biorąc pod uwagę dużą ruchliwość atomu chlorowca, związanego z atomem węgla w położeniu 2- lub 6-.

2) Wytłumaczenie samego przebiegu reakcji, która z 2-(6-)-bromopochodnych daje 2,3,5-, albo 4,3,5-dwujodooksypirydynę.

Celem rozwiązania zagadnienia pierwszego poddano dokładnemu zbadaniu masę poreakcyjną bez jakichkolwiek energiczniejszych działań chemicznych. Stwierdzono wtedy, że zawiera ona pirydynę, lub jej czterojodowy związek addycyjny oraz drobne ilości jodoformu, dające się całkowicie oddzielić przez odsączenie; w cieczy pozostałej po odsączeniu tych ciał znaleziono obok soli amonowych obie gotowe dwujodooksypirydyny. Nie mogą więc one powstawać w reakcjach wtórnych, a przyjęć należy, że tworzą się one już w czasie ogrzewania 2,6-dwubromopyridyny z jodowodorem w rurze.

Gorzej przedstawia się kwestia wytłumaczenia mechanizmu zachodzących reakcji:



gdyż żadne z nich nie znajduje eksperymentalnego potwierdzenia. Najprawdopodobniejszym wydaje się tłumaczenie następujące: przy ogrzewaniu 2,6-dwubromo-, wzgl. 2-bromo-, lub 2-jodopyridyny z jodowodorem w warunkach reakcji w pierwszym rzędzie zachodzi redukcja wymienionych połączeń do wolnej pirydyny, zwłaszcza, że substytutynty znajdują się w położeniu 2- (6-); chlorowce zaś, znajdujące się w tym miejscu, łatwo ulegają wymianie i dają się zastąpić innymi grupami, w tym wypadku atomem wodoru. Wytworzona pirydyna ulega w dalszym ciągu pod wpływem jodowodoru jodowaniu. I tu koniecznym staje się przyjęcie, że produktami jodowania są 3,4,5-trójjodopyrydyna, oraz 2,3,5-trójjodopyrydyna z tym, że w pierwszym rzędzie powstać musi 3,5-dwujodopyrydyna, a dopiero ta, ulegając dalszemu jodowaniu, daje obie wymienione izomeryczne trójjodopyridyny. Chlorowce, znajdujące się w położeniu 3- i 5- po-

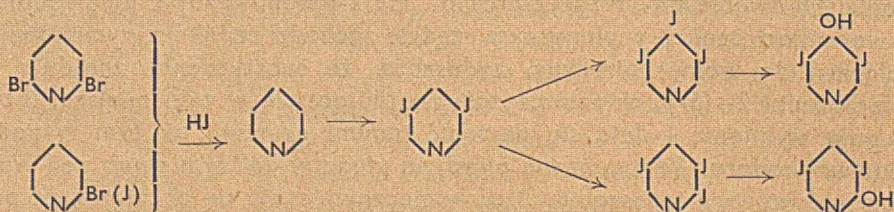
wyższych trójjodopirydyn, zgodnie ze swym trwałym charakterem nie reagują z wodą w kierunku wymiany na grupę $-\text{OH}$, natomiast znajdujące się przy węglach 2- lub 4-, jako podatne do reakcji wymiany, dają się zastąpić grupą $-\text{OH}$ w zetknięciu z wodą w warunkach doświadczenia i przechodzą w odpowiednią 2- lub 4- oksy-3,5-dwujodopirydynę.

Z drugiej strony fakt, że przez działanie jodowodem na 2-bromo-, 2-jodopirydynę otrzymuje się 2-oksy-3,5-dwujodopirydynę bez powstawania izomerycznej 4-oksy-3,5-dwujodopirydyny przemawiałyby za koncepcją następującą:



to znaczy, że w pierw chlorowec ulega wymianie na grupę $-\text{OH}$, a dopiero powstała 2-oksyperydyna joduje się z wytworzeniem 2-oksy-3,5-dwujodopirydyny, co zgadza się ze stwierdzoną już ruchliwością chlorowca, znajdującego się przy węglu 2- lub 6-, oraz z zasadami dalszej substytucji podstawionych już w miejscu 2-monopochodnych pirydyny. Jednakże powstawanie oksydwujodopirydyn z 2,6-dwubromopirydyny, a zwłaszcza izomerycznej 4-oksy-3,5-dwujodopirydyny nie pozwala na przyjęcie tego tłumaczenia. Wreszcie fakt, że podczas ogrzewania 3,5-dwujodopirydyny z jodowodem w warunkach takich samych, jak przy 2,6-dwubromopirydyny, powstają obie oksydwujodopirydyny, świadczy o tym, że powstanie obu tych ciał mogło odbyć się jedynie drogą wprowadzenia trzeciego atomu jodu do 3,5-dwujodopirydyny w miejsce 2- lub 4- i następane podstawienie go grupą $-\text{OH}$.

Wydaje się więc najprawdopodobniejszym przebieg reakcji działania jodowodoru na 2-mono- lub dwuchlorowcopochodne pirydyny według schematu



Przy podanym sposobie tłumaczenia omawianej reakcji nasuwa się w pierwszym rzędzie uwaga, że jeżeli bromopirydyny ulegają pod wpływem jodowodoru wprzód redukcji na pirydynę, a dopiero ta w dalszym ciągu

się joduje, to powinnyby otrzymać się te same ciała, również i wtedy, gdy się ogrzewa w podobnych warunkach bezpośrednio pirydynę z jodowodorem. Przeprowadzone tego rodzaju doświadczenie nie doprowadziło jednak do otrzymania produktów jodowania, lecz, zgodnie ze spostrzeżeniami A. W. Hofmanna⁵⁾, pirydyna ulega rozpadowi na amoniak i pentan. Należy więc przypuszczać, że, jeżeli tłumaczenie nasze ma być słuszne, drobne ilości ciał, powstających w reakcjach ubocznych, obecnością swoją w produktach umożliwiają jako katalizatory jodowanie pirydyny jodowodorem do trójjodopochodnych.

OPIS DOŚWIADCZEŃ.

2-Oksy-3,5-dwujodopirydyna i 4-oksy-3,5-dwujodopirydyna z 2,6-dwubromopirydyny. 2 g 2,6-dwubromopirydyny ogrzewa się z 8 g jodowodoru (1,54) w rurze zatopionej w temperaturze 185° przez 20 godzin, zawartość rury przenosi do kolby okrągłodennej, alkalizuje węglanem sodowym i destyluje w strumieniu pary wodnej. Do odbieralnika przechodzi pirydyna i drobne ilości jodoformu. Alkaliczną pozostałość po destylacji, która przedstawia się jako jasnożółta ciecz, odsącza się od substancji smolistych i pozostawia w spokoju. Po pewnym czasie wypada biały krystaliczny osad, który po odsączeniu rozpuszcza się w niewielkiej ilości wody i wytrąca rozcieńczonym kwasem solnym. Przesącz po pierwotnej krystalizacji zakwasza się rozcieńczonym kwasem solnym, gotuje celem odpędzenia jodu, i odsącza się dalszą ilość surowego produktu. Otrzymany w ten sposób związek przeemywa się kilkakrotnie wodą i wygotowuje z dużą ilością alkoholu, sączy na gorąco, zagęszcza do małej objętości i pozostawia do krystalizacji: wydziela się biały, drobnokrystaliczny osad, który odsączony i wysuszony topi się w 251—255°. Przez powtórny krystalizację z dużej ilości alkoholu otrzymuje się związek o p. t. 257°. Dalsza krystalizacja nie podwyższa już temperatury topliwości.

Związek, który pozostał nierozpuszczony podczas gotowania surowego produktu w alkoholu, odsącza się, przeemywa kilkakrotnie wrzącym alkoholem i rozpuszcza w wodorotlenku sodowym; odsącza od zanieczyszczeń i zakwasza rozcieńczonym kwasem solnym. Po dwukrotnym powtórzeniu tego zabiegu, otrzymuje się ciało białe, topiące się w 326°; ogrzany do 333° związek ulega wyraźnie rozkładowi.

Oba otrzymane związki przedstawiają się jako białe, drobnokrystaliczne osady. Nie rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych i nieorganicznych, tylko produkt o p. t. 257° rozpuszcza się w dużej ilości wrzącego alkoholu. Obydwa związki rozpuszczają się łatwo w alkaliach. Analizy wykazują, że są to oksydwyjodopirydyny.

Analizy: $C_5H_3NOJ_2$ (p. t. 257°). 0'1204 g subst., 0'0770 g CO_2 , 0'0119 g H_2O , (Liebig); 0'1349 g subst., 0'1837 g AgJ (Carius); 0'0293 g subst., 1'12 $cm^3 N_2$ (18°, 735 mm Hg) (Sucharda i Bobrański).

Znaleziono: 17'44% C, 1'11% H, 73'61% J, 4'20% N.

Obliczono: 17'29% C, 0'87% H, 73'20% J, 4'03% N.

$C_5H_5NOJ_2$ (p. t. 326°), 0'1571 g subst., 0'2121 g AgJ (Carius); 0'0523 g subst., 2'04 cm³ N₂ (19°, 739 mm Hg) (Sucharda i Bobrański).

Znaleziono: 72'93% J, 4'24% N.

Obliczono: 73'20% J, 4'03% N.

Produkt o p. t. 257° po rozpuszczeniu na ciepło w wodorotlenku lub węglanie sodowym wydziela się po ostygnięciu roztworu jako sól sodowa w postaci białych lśniących blaszek. Sól ta pod wpływem większej ilości wody ulega hydrolizie i daje z powrotem wolną oksydwujodopirydynę. Przekryształizowana z alkoholu topi się w 295°. Oznaczenie straty na wadze podczas suszenia w 100° wskazuje, że sól ta krystalizuje z jedną cząsteczką alkoholu etylowego.

Analizy: $C_5H_5NOJ_2Na \cdot C_2H_5OH$. 0'1411 g subst., 0'0150 g ubytek wagi; 0'1243 g subst., 0'0235 g Na₂SO₄.

Znaleziono: 10'63% C₂H₅OH, 6'12% Na.

Obliczono: 10'08% C₂H₅OH, 6'23% Na.

Jak widać z powyższych analiz, obydwa produkty, otrzymane przez działanie jodowodorem na 2,6-dwubromopirydynę, są izomerycznymi oksydwujodopirydynami. Ponieważ w literaturze opisane są 2-oksy-3,5-dwujodopirydyna, oraz 4-oksy-3,5-dwujodopirydyna, a własności ich zgadzają się z własnościami obu otrzymanych związków, mamy tu prawdopodobnie do czynienia z tymi właśnie ciałami. Celem wzajemnego ich porównania otrzymano te połączenia drogą podaną w literaturze. I tak 4-okspirydynę, otrzymaną według metody *Haitingera i Lieben*a przez destylację kwasu chelidamowego, zjodowano chlorkiem jodu. Produkt jodowania, 4-oksy-3,5-dwujodopirydyna, topi się w 333°, zmieszany z moim związkiem o p. t. 326° nie wykazuje obniżenia temperatury topliwości. 2-Oksy-3,5-dwujodopirydyna, otrzymana przez jodowanie kwasu chinolinowego, według metody *Pfeifera*, oraz przez jodowanie chlorkiem jodu 2-okspirydyny, okazała się także identyczna z naszym związkiem o p. t. 257° (próba mieszania). Stwierdzono więc w ten sposób, że przez działanie jodowodorem na 2,6-dwubromopirydynę powstaje 2-oksy-3,5-dwujodopirydyna oraz 4-oksy-3,5-dwujodopirydyna.

2-Oksy-3,5-dwujodopirydyna z 2-bromo- wzgl. 2-jodopirydyny. 2 g 2-bromo- albo 2-jodopirydyny ogrzewa się w temperaturze 185° z 6 g jodowodoru (1'54) w rurze zatopionej przez 20 godzin. Surowy produkt, otrzymany po przeróbce w sposób taki sam, jak wyżej podano przy działaniu jodowodorem na 2,6-dwubromopirydynę, rozpuszcza się całkowicie we wrzącym alkoholu: nie zawiera więc 4-oksy-3,5-dwujodopirydyny. Po zagęszczeniu alkoholowego roztworu wydziela się związek w postaci drobnych igiełek, topiących się w temp. 257°. Zmieszany z 2-oksy-3,5-dwujodopirydyną nie wykazuje obniżenia temp. topliwości: jest to zatem 2-oksy-3,5-dwujodopirydyna.

2-Oksy-3,5-dwujodopyrydyna i 4-oksy-3,5-dwujodopyrydyna z 3,5-dwujodopyrydyny. 1 g 3,5-dwujodopyrydyny ogrzewa się z 4 g jodowodoru (1'50) w rurze zatopionej przez 20 godzin w temperaturze 185°. Otrzymaną po reakcji mieszaninę przerabia się dalej w sposób taki sam, jak podano przy analogicznej reakcji 2,6-dwubromopyrydyny z jodowodorem: otrzymuje się drobne ilości 2-oksy-3,5-dwujodopyrydyny oraz 4-oksy-3,5-dwujodopyrydyny.

Dla wyjaśnienia kwestii, kiedy zachodzi powstanie końcowych produktów, tzn. 2- lub 4-oksy-3,5-dwujodopyrydyny, wykonano następujące doświadczenie: 2 g 2,6-dwubromopyrydyny ogrzewano z 8 g jodowodoru (1'52) w rurze zatopionej przez 20 godzin w temperaturze 185°. Otrzymany w ten sposób produkt w normalnej przeróbce na 2- lub 4-oksy-dwujodopyrydynę alkalizuje się węglanem sodowym i poddaje destylacji w strumieniu pary wodnej; teraz, ażeby uniknąć ogrzewania z węglanem sodowym, otrzymany po ogrzewaniu w rurze produkt, który składa się z czarnego krystalicznego osadu, oraz części płynnej, przesączono, i poddano zanalizowaniu ów czarny osad. Okazało się, że jest to związek addycyjny pirydyny, zawierający 4 atomy jodu.

Analizy: C_5H_5N . 4J. 0'2170 g subst., 0'3500 g AgJ (Carius); 0'0695 g subst., 1'48 cm^3 N_2 (18°, 731 mm Hg) (Sucharda i Bobrański).

Znaleziono: 87'18% J, 2'33% N.

Obliczono: 87'43% J, 2'41% N.

Związek ten topi się w 84°, zadany alkaliami wydziela wolną pirydynę. Jego alkoholowy roztwór z kwasem pikrynowym daje żółty pikrynian (p. t. 164°) identyczny z pikrynianem pirydyny (próba mieszanania). Wszystkimi własnościami przypomina produkt addycji C_5H_5N . 4J, jaki powstaje według Prescott i Daffert^{a)} przy zlanii alkoholowych roztworów pirydyny i jodu; otrzymany według wymienionych badaczy związek okazał się z moim identyczny. Scharakteryzowany w ten sposób związek addycyjny, poddany destylacji w strumieniu pary wodnej z ośrodka alkalicznego od węglanu sodowego, daje w odbieralniku pirydynę; natomiast pozostałość podestylacyjna zawiera tylko sole nieorganiczne.

Pozostałą po odsączeniu czarnego addycyjnego produktu ciecz alkalizuje się ostrożnie, silnie chłodząc, węglanem sodowym: wypada produkt stały, oraz daje się wyraźnie odczuwać zapach amoniaku. Odsączone ciało stałe przemyto dokładnie wodą i rozpuszczono w dużej ilości wrzącego alkoholu. Po odsączeniu od części nierozpuszczonej, która okazała się identyczna z 4-oksy-3,5-dwujodopyrydyną, zagęszczono przesącz: wydzielił się z niego po pewnym czasie związek o p. t. 256°, będący 2-oksy-3,5-dwujodopyrydyną.

Lwów.

Katedra Chemii Ogólnej na
Wydz. Roln.-Las. Pol. Lwowskiej

Zusammenfassung.

Es wurde versucht, aus 2,6-Dibrompyridin und 2-Brompyridin durch Erhitzen mit HJ im Einschmelzrohr zu Jodsubstitutionsprodukten zu gelangen. Gegen Erwarten entstanden dabei 2-Oxy-3,5-dijodpyridin und 4-Oxy-3,5-dijodpyridin. Auf Grund von weiteren Untersuchungen lässt sich dieser Prozess vermutlich auf folgende Weise deuten: die Halogenderivate

werden zunächst durch HJ zu unsubstituiertem Pyridin reduziert, welches dann („in statu nascendi“) zu Trijodderivaten jodiert wird. Die Trijodpyridine setzen sich zuletzt in den Versuchsbedingungen mit Wasser um und so entstehen die Oxydijodpyridine.

PRZYPISY.

1) Z. Rodewald i E. Płażek, Untersuchungen über direkte Jodierung des Pyridins, Ber. **70**, 1159 (1937); 2) Haitinger i Lieben, Mon. **6**, 279 (1885); 3) Pfeifer Ber. **20**, 1343 (1883); 4) Ann. **494**, 284 (1932); 5) A. W. Hofmann Ber. **16**, 590 (1883); 6) Prescott, Trowbridge u. Defert, Mon. **4**, 509.

LEON FILIPCZYK

Pewne własności wodnych roztworów ksantogenu sodowego.

(Uzupełnienie pracy z 16 tomu Roczników Chemii (r. 1936), str. 245—253).

(Über einige Eigenschaften wässriger Natriumxanthogenatlösungen)

(Zusammenfassung s. S. 106.).

(Otrzymano 4. IV. 1938 r.)

Badając zachowanie się roztworów wodnych ksantogenu sodu, sporządzonych w wodzie raz destylowanej (z metalowej destylarki) oraz w wodzie dwa razy destylowanej z zastosowaniem do drugiej destylacji nadmanganianu potasu i zwykłego aparatu szklanego, — stwierdziłem z p. M. Kuleszą, że w wodzie raz destylowanej zmętnienie roztworu powstaje już po upływie kilku minut od chwili rozpuszczenia ksantogenu sodu; natomiast w wodzie dwa razy destylowanej roztwór przez kilka godzin nie wykazywał śladów zmętnienia.

W cytowanej wyżej pracy nie została jednak definitywnie wyjaśniona przyczyna przyspieszenia powstania zmętnienia roztworów ksantogenu sodu, sporządzonych w wodzie destylowanej z metalowej destylarki. Wyraziliśmy jedynie przypuszczenie, że prawdopodobnie jest to spowodowane obecnością w wodzie raz destylowanej jakiejś, bliżej nie określonej, substancji nielotnej, która przez drugą destylację z aparatu szklanego zostaje z wody usunięta.

Celem niniejszego uzupełnienia było:

- a) oznaczenie charakteru chemicznego tej substancji,
- b) wyjaśnienie jej roli, jako czynnika przyspieszającego powstanie zmętnienia roztworów ksantogenu, sporządzonych w wodzie destylowanej z metalowej destylarki,
- c) scharakteryzowanie powstałego zmętnienia roztworu.

Roztwory ksantogenu sodu, sporządzone w wodzie wodociągowej, oddestylowanej z aparatu szklanego oraz w wodzie dwa razy destylowanej, ulegały zmętnieniu dopiero po upływie kilku godzin od chwili rozpuszczenia ksantogenu sodu. Przyspieszenie powstania zmętnienia zachodziło jedynie w przypadku zastosowania wody raz destylowanej. Wskazuje to na zanieczyszczenie wody raz destylowanej substancją, która przyspiesza zmętnienie sporządzonego w niej roztworu ksantogenu sodu.

Substancja ta nie jest gazem, gdyż roztwory ksantogenu sodu sporządzone w wodzie raz destylowanej wygotowanej, celem odpędzenia tlenu i dwutlenku węgla, oraz niewygotowanej ulegały zmętnieniu w jednakowych odstępach czasu. Natomiast woda, oddestylowana z aparatu szklanego,

nie posiada własności przyspieszających powstawanie zmętnienia sporządzonych w niej roztworów ksantogenianu sodu. Nasuwa się więc przypuszczenie, że substancja ta pozostaje w kolbie destylacyjnej, a więc jest nielotna. Jedyłą możliwą do przyjęcia przyczyną zanieczyszczenia wody, raz destylowanej, tą substancją nielotną jest, moim zdaniem, rozpuszczanie przez wodę podczas jej destylacji śladów związków tych metali, z których destylarka jest zrobiona.

Aby wykryć, który z pierwiastków metalicznych powoduje powstanie zmętnienia roztworu, wykonałem następujące doświadczenie. Wodę dwa razy destylowaną gotowałem z miedzią, glinem, cynkiem i cyną (firmy E. Merck p. a.), — metale te bowiem wchodzi w skład materiału, z którego przeważnie sporządza się metalowe destylarki. Zgodnie z wynikami, zebranymi w tablicy 1, zmętnienie roztworu powstaje przede wszystkim w wodzie dwa razy destylowanej, wygotowanej z miedzią, nieco później w wodzie wygotowanej z cyną, natomiast nie stwierdzono powstania zmętnienia roztworu sporządzonego w wodzie wygotowanej z glinem i cynkiem.

Tablica 1.

Czas powstania zmętnienia roztworów wodnych ksantog. sodu (0,05 mol.) sporządzonych w wodzie dwa razy destylowanej wygotowanej z metalami :

Metal:	Czas powstania zmętnienia roztworu liczony od chwili rozpuszczenia ksant. sodu:
Blacha miedziana	od 3 do 5 min.
Łaseczka cyny	od 40 do 50 min.
Łaseczka cynku	Nie zaobserwowano zmętnienia roztw. po upływie
Blacha glinowa	5 godz. od chwili rozp. ksant. sodu.

Analogiczne zmętnienie roztworu powstaje również w przypadku, gdy roztwór ten sporządzamy w wodzie dwa razy destylowanej z dodatkiem wody destylowanej z metalowej destylarki. Czas powstania zmętnienia zależy jednak tutaj od zawartości wody, raz destylowanej. Mianowicie zmętnienie roztworu powstawało przede wszystkim w mieszaninie zawierającej największy odsetek wody raz destylowanej (tablica 2).

Tablica 2.

Czas powstania zmętnienia roztworu ksantogenianu sodu sporządzonego w wodzie dwa razy destyl. z dodatkiem określonych ilości wody raz destylowanej.

Zawartość wody raz destylowanej w % obj.:	Czas powstania zmętnienia roztw. liczony od chwili rozpuszcz. ksantog. sodu:
100	od 4 do 5 minut
65	około 105 minut
25	około 260 minut
0	Nie zaobserwowano zmętnienia roztworu po upływie 5 godz. od chwili rozp. ksant. sodu.

Jeżeli chodzi o destylarki, sporządzone z tego samego materiału (mosiężne, wewnątrz ocynowane), to zależnie od czasu działania przyrządów destylacyjnych, zmętnienie roztworu powstaje przede wszystkim w wodzie destylowanej z destylarek nowych. Prawdopodobnie dlatego, że po dłuższym użyciu przyrządu do destylacji wody, na powierzchni metali tworzy się warstwa ochronna, częściowo zabezpieczająca metale od ich dalszej korozji.

Porównując wyniki zebrane w tablicy 1 i 2 widzimy, że czas powstania zmętnienia roztworu sporządzonego w wodzie raz destylowanej, oraz w wodzie dwa razy destylowanej, wygotowanej z miedzią, jest jednakowy.

Po zbadaniu omawianego zmętnienia roztworu przekonałem się, że posiada ono następujące własności, identyczne z własnościami koloidu ksantogenu miedzi:

- a) Jest naładowane ujemnie (zbadano na drodze kataforetycznej).
- b) Jest zabarwione na kolor od żółtawego do żółtoceglastego.
- c) Posiada fluorescencję z odcieniem fioletowym.

Nie stwierdziłem natomiast żadnych różnic we własnościach fizycznych i chemicznych między koloidem ksantogenu miedzi, a zmętnieniem roztworu ksantogenu, sporządzonym w wodzie raz destylowanej.

Na podstawie przytoczonych danych możemy stwierdzić, że zmętnienie roztworu ksantogenu sodu jest koloidem ksantogenu miedzi, powstającym w roztworze na skutek zanieczyszczenia wody raz destylowanej śladami wyługowanego z destylarki metalowej związku miedzi.

W skład materiału, z którego sporządza się metalowe destylarki, wchodzi również i cyna. Doświadczenia, przeprowadzone nad roztworem ksantogenu sodu, sporządzonym w wodzie dwa razy destylowanej, wygotowanej z cyną, wykazały, że roztwór ulega zmętnieniu po upływie od 40 do 50 minut (tablica 1) od chwili rozpuszczenia ksantogenu sodu. Szczegółowe badania zmętnienia roztworu ksantogenu powstałego na skutek zanieczyszczenia wody raz destylowanej śladami rozpuszczonego podczas destylacji związku cyny, były o tyle utrudnione, że powstającego wcześniej koloidu ksantogenu miedzi nie udało się oddzielić ze względu na identyczne własności obu koloidów. Jedynie przez analogię możemy twierdzić, że roztwór ksantogenu sodu, sporządzony w wodzie raz destylowanej, ulega zmętnieniu również na skutek tworzenia się koloidu ksantogenu cyny.

Ostatecznie dochodzimy do następujących wniosków:

1. W przypadku stosowania destylarek, sporządzonych z materiału, w skład którego wchodzi miedź i cyna, woda destylowana jest zanieczyszczona roztworami związków tych metali.

2. Roztwory ksantogenianu sodu, sporządzane na wodzie destylowanej z metalowej destylarki, ulegają zmianie stężenia pod wpływem:
 - a) dwutlenku węgla,
 - b) tworzenia się koloidów ksantogenianu miedzi i cyny.
3. Rozkład roztworu pod wpływem dwutlenku węgla nie powoduje powstania zmętnienia.

Wilno, Zakład Chemii Fizycznej
U. S. B.

Zusammenfassung.

Bei Untersuchungen über das Verhalten wässriger Lösungen von Natriumxanthogenat habe ich, was folgt, festgestellt:

- a) bei Anwendung von Destillationsapparaten, aus Kupfer und Zinn enthaltendem Metall, ist das destillierte Wasser mit Spuren dieser Metalle verunreinigt,
- b) bei der Anwendung des aus obigen Metallapparaten destillierten Wassers zur Herstellung von Natriumxanthogenatlösungen ändern sich die Konzentrationen der Lösungen beeinflusst:
 1. durch CO_2
 2. durch die Bildung von kolloidalem Kupfer- und Zinnxanthogenat.
- c) die Zersetzung einer Natriumxanthogenatlösung unter dem Einfluss von CO_2 bewirkt keine Trübung.

O strukturze krystalicznej czarnego zasadowego chlorku rtęciowego — $2\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$.

Über die Kristallstruktur des schwarzen basischen Quecksilberchlorids $2\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$

(Zusammenfassung s. S. 111)

(Otrzymano 11. IV. 1938 r.)

Spośród licznych zasadowych chlorków rtęciowych, o jakich wspomina literatura chemiczna, zbadano dotychczas najlepiej czarną odmianę o wzorze $2\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2 = \text{Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$. Względna łatwość otrzymania jej w postaci drobnokrystalicznej pozwoliła na określenie klasy krystalograficznej metodą goniometryczną. J. B l a a s (1879)¹⁾ i J. S. v a n N e s t (1909)²⁾ zgodnie stwierdzają klasę słupów jednoskośnych dla powyższej soli, podają natomiast różne dane liczbowe: pierwszy podaje $a:b:c = 0,9178:1:0,9978$ i $\beta = 65^\circ 30'$, a drugi $a:b:c = 1,9728:1:1,0452$ i $\beta = 125^\circ 57'$. W szczegółowych obliczeniach obu autorów trudno znaleźć jakiś wspólny moment, który by umożliwił wyznaczenie wzajemnego stosunku powyższych danych.

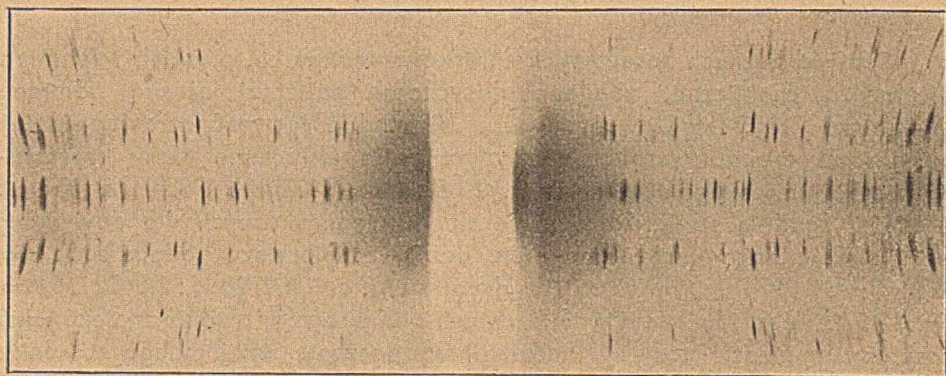
Zwykłe metody otrzymywania czarnego tlenochlorku rtęciowego, polegające na działaniu żółtego czy czerwonego tlenku rtęci na roztwór chlorku rtęciowego w podwyższonej temperaturze^{3, 4, 5)}, czy też na ochładzaniu 4—8% roztworów HgCl_2 , wysyconych w temperaturze wrzenia tlenkiem rtęciowym⁶⁾, dają preparaty wprawdzie dość czyste, jednakże bardzo drobno krystaliczne. Debyeogramy wszystkich tych preparatów są jednakowe i swoją wielką liczbą ostrych linii interferencyjnych wskazują na ich niską symetrię budowy krystalograficznej. Większe kryształki czarnego $2\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$ otrzymałem na nieco zmienionej drodze. 2%-owy roztwór HgCl_2 nasyciłem w ciągu 8 godzin w temperaturze wrzenia żółtym, świeżo wytrąconym i wymyтым HgO , który zobojętnił uwolniony na skutek hydrolizy kwas solny. Nerozpuszczoną ilość tlenku, która zmieniła w czasie gotowania barwę swą na czarną ($2\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$), odsączyłem na gorąco, a przesącz ostudziłem do temperatury pokojowej powoli w ciągu kilkunastu godzin. Z roztworu wytrąciła się mieszanina kilku ciał o rozmaitej barwie i wielkości ziarna, która zdaniem M. D r i o t a⁷⁾ stanowić miała jednorodny chlorek rtęciowy zasadowy o składzie $3\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$. Po odszlamowaniu wodą lżejszych brunatnych składników pozostała mieszanina czarnych oraz jasnożółtych iglastych kryształków, z której już z łatwością można było wybrać pojedyncze czarne igiełki $2\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$, dochodzące do

1½ mm długości. Rentgenogram tego czarnego ciała, dokonany metodą proszkową, okazał się identyczny z wyżej wspomnianymi debyeogramami związku 2HgO.HgCl₂.

Preparat ten zanalizowałem na zawartość rtęci metodą wagową jako HgS oraz na zawartość chloru metodą potencjometryczną. Wyniki, otrzymane tą drogą, zgadzają się dość dobrze z obliczonymi dla 2HgO.HgCl₂.

2HgO.HgCl₂ Obliczono: Hg 85,40%, Cl 10,06%; znaleziono: Hg 85,28—85,38%, Cl 10,35—10,29%.

Dzięki iglastemu kształtowi kryształków można było dokonać co najmniej jednego zdjęcia obrotowego, przyjmując kierunek największego wzrostu kryształu jako racjonalną oś obrotową (Rys. 1). Period iden-



Rys. 1.

tyczności na osi obrotowej, obliczony z odległości pierwszych warstw plam interferencyjnych, wynosi $c_1 = 6,86 \text{ \AA}$, z drugich warstw $c_2 = 6,80 \text{ \AA}$. Z odchyień plam interferencyjnych na równiku ($hk0$) da się wyprowadzić równanie kwadratowe:

$$\sin^2 \delta = 0,02865 h^2 + 0,01999 k^2,$$

którego zgodność z danymi doświadczalnymi przedstawia tabl. 1.

Tablica 1.

Zdjęcie obrotowe czarnego 2HgO . HgCl₂.
FeK_α i β. Średnica kamery 57,2 mm. Czas naświetlania 60 min.
Równik $hk0$.

L.	2l mm	l	sin ² δ znalezione	sin ² δ obliczone	hkl α	hkl β
1	17,7	b. st.	0,0232			1 0 0
2	19,6	śr.	0,0290	0,0287	1 0 0	
3	25,7	b. st.	0,0495	0,0487	1 1 0	
4	30,0	b. st.	0,0670			0 2 0

L.	2 l mm	l	$\sin^2 \delta$ znalezione	$\sin^2 \delta$ obliczone	h k l α	h k l β
5	33,0	sł.	0,0807	0,0800	0 2 0	
6	35,0	b. sł.	0,0904			1 2 0
7	35,8	sł.	0,0931			2 0 0
8	38,7	śr.	0,1098	0,1086	1 2 0	
9	39,6	s.	0,1147	0,1146	2 0 0	
10	43,1	śr.	0,1349	0,1346	2 1 0	
11	47,3	b. sł.	0,1610			2 2 0
12	52,4	sł.	0,1949	0,1946	2 2 0	
13	54,6	sł.	0,2104			3 0 0
14	56,9	sł.	0,2270			3 1 0
15	59,1	b. sł.	0,2432			2 3 0
16	61,0	s.	0,2576	0,2579	3 0 0	
17	61,8	b. sł.	0,2637			0 4 0
18	63,4	b. s.	0,2767	0,2769	3 1 0	
19	64,7	sł.	0,2863			1 4 0
20	65,8	sł.	0,2951	0,2945	2 3 0	
21	68,9	śr.	0,3198	0,3199	0 4 0	
22	70,8	sł.	0,3356	0,3379	3 2 0	
23	72,4	b. s.	0,3488	0,3485	1 4 0	
24	73,4	b. sł.	0,3574			2 4 0
25	77,3	b. sł.	0,3901			4 1 0
26	82,5	sł.	0,4348	0,4345	2 4 0	
27	87,3	śr.	0,4765	0,4785	4 1 0	
28	90,5	b. sł.	0,5044			2 5 0
29	93,2	sł.	0,528	0,528	1 5 0	
30	93,9	sł.	0,534	0,538	4 2 0	
31	98,6	śr.	0,575	0,578	3 4 0	
32	99,8	śr.	0,585			5 0 0
33	100,3	b. sł.	0,589			0 6 0
34	103,1	s.	0,613	0,614	2 5 0	
35	104,0	b. sł.	0,621			1 6 0
36	105,7	b. sł.	0,634	0,638	4 3 0	
37	107,4	b. sł.	0,649			
38	111,4	b. sł.	0,682			
39	114,7	b. sł.	0,709	0,716	5 0 0	
40	115,6	śr.	0,716	0,720	0 6 0	
41	117,2	b. sł.	0,729			
42	119,2	b. sł.	0,744	0,736	5 1 0	
43	120,3	s.	0,752	0,748	1 6 0	
44	121,6	b. sł.	0,762			
45	122,9	b. s.	0,772	0,778	4 4 0	
46	124,1	b. sł.	0,780			
47	125,2	b. sł.	0,790	0,796	5 2 0	

Uwaga. Intensywność (l) podana w następujących stopniach: bardzo silna (b. s.), silna (s.), średnia (śr.), słaba (sł.), bardzo słaba (b. sł.).

Tablica 2.

Zdjęcie obrotowe czarnego $2\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$.
 $\text{FeK} \alpha | \beta$. Średnica kamery 57,2 mm. Czas naświetlania 60 min.
 Pierwsza warstwa plam interferencyjnych: $h k l$.

L.	2 l mm	l	$\sin^2 \delta$ znalezione	$\sin^2 \delta$ obliczone	h k l α	h k l β
1	18,3	b. st.	0,0445	0,0446	0 1 1	
2	29,1	b. st.	0,0808			1 1 1
3	31,2	st.	0,0898			0 2 1
4	32,3	st.	0,0944	0,0949	1 1 1	
5	33,2	śr.	0,0986			$\bar{2}$ 1 1
6	34,5	s.	0,1046	0,1046	0 2 1	
7	36,0	b. st.	0,1118	0,1116	$\bar{1}$ 2 1	
8	36,8	s.	0,1158	0,1159	$\bar{2}$ 1 1	
9	39,6	b. st.	0,1304			1 2 1
10	43,9	śr.	0,1542	0,1549	1 2 1	
11	46,6	b. st.	0,1704			0 3 1
12	47,6	st.	0,1764	0,1759	$\bar{2}$ 2 1	$\bar{1}$ 3 1
13	52,0	śr.	0,2046	0,2046	0 3 1	
14	53,1	s.	0,2121	0,2115	$\bar{1}$ 3 1	
15	60,2	b. st.	0,2616	0,2625	2 2 1	
16	62,1	b. st.	0,2756	0,2758	$\bar{2}$ 3 1	
17	65,5	s.	0,3011			2 3 1
18	68,9	b. st.	0,3274			1 4 1
19	70,8	st.	0,3422	0,3445	0 4 1	
20	71,8	b. st.	0,3493	0,3515	$\bar{1}$ 4 1	
21	73,5	b. s.	0,3639	0,3625	2 3 1	
22	77,3	śr.	0,3917	0,3948	1 4 1	
23	79,5	s.	0,4126	0,4158	$\bar{2}$ 4 1	
24	81,7	b. st.	0,4307			0 5 1
25	82,3	b. st.	0,4356			3 3 1
26	86,7	s.	0,4724	0,4765	$\bar{4}$ 2 1	
27	92,6	śr.	0,522	0,524	0 5 1	
28	93,4	śr.	0,527	0,527	3 3 1	
29	97,0	b. st.	0,558			2 5 1
30	98,5	st.	0,571	0,570	4 0 1	
31	99,3	st.	0,578	0,576	$\bar{4}$ 3 1	
32	100,2	st.	0,585	0,590	4 1 1	$\bar{4}$ 4 1
33	103,2	st.	0,610			4 3 1
34	107,2	śr.	0,643	0,650	4 2 1	
35	108,2	st.	0,650	0,653	$\bar{5}$ 1 1	
36	109,4	b. st.	0,660	0,667	3 4 1	
37	111,5	śr.	0,676	0,682	2 5 1	
38	115,1	s.	0,704	0,713	$\bar{5}$ 2 1	
39	116,1	śr.	0,711	0,716	$\bar{4}$ 4 1	
40	120,2	b. s.	0,741	0,750	4 3 1	
41	122,2	st.	0,756			

Równanie powyższe można było uzupełnić z odchyłeń plam na pierwszej warstwie ($h k l$). Przybiera ono wówczas kształt, właściwy dla układu jednoskośnego:

$$\sin^2 \delta = 0,02865 h^2 + 0,02465 l^2 + 0,02165 hl + 0,01999 k^2$$

(tabl. 2). Wymiary komórki elementarnej wynoszą zatem: $a = 6,25$, $b = 6,83$, $c = 6,74 \text{ \AA}$ i $\beta = 114^\circ 03'$. Stosunek osi $a : b : c = .0,9147 : 1 : 0,9862$ oraz nachylenie osi $\beta = 114^\circ 03' = 180^\circ - 65^\circ 57'$ zgadzają się nieźle z wynikami, znalezionymi przez B l a a s¹⁾. Stąd obliczony ciężar właściwy wynosi 8,85, założywszy, że komórka elementarna zawiera 2 cząsteczki $2\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$. W literaturze znajdujemy wartości ciężaru właściwego, otrzymane metodą piknometryczną: 8,670²⁾, 8,631³⁾, 8,534⁴⁾, 8,286⁵⁾.

Z przeglądu interferencji wynika, że mamy przed sobą grupę translacyjną Tm , gdyż istnieją interferencje dla nieparzystych $h + k$ oraz $k + l$. Natomiast z wygaśnięcia interferencji 010, 030 i 050 oraz 101, 301 i 501 wnosić należy, że najbardziej prawdopodobną grupą przestrzenną dla $2[2\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2]$ jest $C_{2h}^5 - P2_1/c$. Wzoru $[\text{Hg}/\text{HgO}/_4] [\text{HgCl}_4]$, jakoby można przypisać temu związkowi na zasadzie skłonności do tworzenia przez rtęć związków z liczbą koordynacyjną cztery, nie udało się na drodze rentgenoskopowej z całą pewnością potwierdzić.

Panu Prof. Dr A. K r a u s e m u składam wyrazy podziękowania za życzliwe interesowanie się przebiegiem niniejszej pracy.

Zakład Chemii Nieorganicznej
Uniwersytetu Poznańskiego.

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

Es wurden Präparate des schwarzen Quecksilberoxychlorids $2\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$ nach verschiedenen Methoden dargestellt und röntgenographisch untersucht, wobei die betreffenden Präparate sich als identisch erwiesen. Gelegentlich dieser Versuche wurde festgestellt, dass das von M. D r i o t hergestellte Oxychlorid von der Bruttozusammensetzung $3\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$ ein Gemisch ist, in welchem sich auch das Salz $2\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$ vorfindet. Die röntgenographische Drehaufnahme ergab monokline Symmetrie mit folgenden Dimensionen für die Elementarzelle: $a = 6,25 \text{ \AA}$, $b = 6,83 \text{ \AA}$, $c = 6,74 \text{ \AA}$ und $\beta = 114^\circ 03'$. In der Zelle sind zwei Molekeln $2\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$ enthalten. $D_{\text{röntg.}} = 8,85$. Aus den Auslöschungen ergab sich die Raumgruppe $C_{2h}^5 - P2_1/c$ als die wahrscheinlichste.

Poznań, Universität,
Institut für anorganische Chemie.

P R Z Y P I S Y .

- 1) J. B l a a s, Z. Kryst. Mineralog. **5**. 283. (1881); 2) J. S. v a n N e s t, Z. Kryst. Mineralog. **47**. 261 (1910); 3) G r o u v e l l e, Ann. Chim. Phys. **17**. 42. (1821); 4) E. P. S c h o c h, Am. Chem. J. **29**. 332. (1903); 5) K. T h ü m m e l, Arch. Pharm. **223**. 919 [1] (1885), **227**. 589. [2] (1889); R o u c h e r, Ann. Chim. Phys. [3] **27**. 359. (1849); P h i l l i p s, Phil. Mag. **7**. 130. (1830); 6) M. D r i o t, C. r. **152**. 958. (1911); 7) J. V o l h a r d, Ann. **255**. 252. (1889).

○ działaniu chlorku sulfurylu na tlenek chinoliniowy.*)

Sur l'action de chlorure de sulfuryle sur l'oxyde de quinoléine.

(Resumé v. p. 116)

(Otrzymano 13 IV 1938).

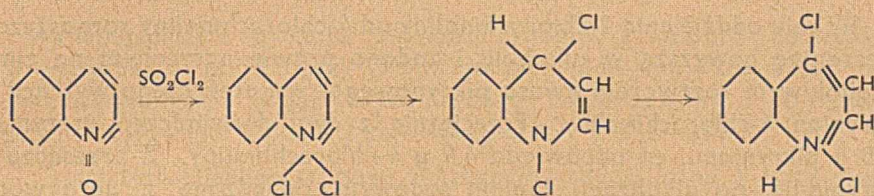
W jednej z poprzednich prac¹⁾ potrzebna mi była 4-chlorochinolina, którą sporządzałem według J. Meisenheimer²⁾ przez ogrzewanie chlorowodoru tlenku chinoliniowego z nadmiarem chlorku sulfurylu. Wytwór reakcji zachowywał się przy tym odmiennie, niż podaje J. Meisenheimer, gdyż po dodaniu wody nie dawał klarownego roztworu, lecz mętniał wskutek wydzielania się żółtego oleju, którego ilość w miarę dolewania wody rosła. Ponieważ 4-chlorochinolina rozpuszcza się klarownie w średnio rozcieńczonych kwasach mineralnych³⁾, powyższe zachowanie zwróciło moją uwagę i nasunęło przypuszczenie, że wydzielającą się cieczą jest 2-chlorochinolina, której sole łatwo się hydrolizują^{4,5)}. Wydzielony olej okazał się lotny z parą wodną. Pod koniec destylacji kwaśnej cieczy z parą wodną przechodziła drobna ilość stałej substancji, zawierającej chlor, która po wielokrotnej krystalizacji okazała t. t. 158⁰. Oznaczenie zawartości chloru wskazywało na czterochlorochinolinę. Związek ten w literaturze chemicznej dotychczas nie jest opisany. Pozostały w kolbie destylacyjnej kwaśny roztwór wydzielił po alkalizacji ługiem sodowym brunatny olej, który destylował z parą wodną i posiadał własności 4-chlorochinoliny. Z alkalicznej cieczy pozostałej po destylacji z parą wodną wydzieliły się po kilkugodzinnym staniu srebrzyste płatki krystaliczne, których ilość wzrosła po dodaniu NaOH. Substancja ta odsączona na lejku ze szklanym filtrem okazała się rozpuszczalną w rozcieńczonych alkaliach. Pod działaniem wody matowiała i z utratą pierwotnej formy krystalicznej (hydroliza) przechodziła w substancję białą w wodzie nierozpuszczalną, która po bliższym zbadaniu okazała się 2-oksychinoliną.

Obecność 2-oksychinoliny w wytworze reakcji można wyjaśnić tylko przez przyjęcie, że obok 4-chlorochinoliny pod działaniem chlorku sulfurylu na tlenek chinoliniowy powstała także 2-chlorochinolina, która, ogrzewana w kwaśnym roztworze (destylacja z parą wodną kwaśnego roztworu), w części uległa przemianie na 2-oksychinolinę. Zgodnie z tym stwierdziłem, że ciecz oleista, oddestylowana z parą wodną z kwaśnego płynu, jest identyczna z 2-chlorochinoliną, otrzymaną z 2-oksychinoliny działaniem pięciochlorku fosforu i tlenochlorku fosforu⁴⁾.

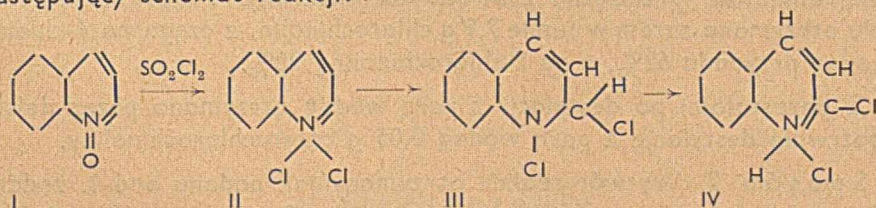
*) por. Ber. 71, 578 (1938).

4-chlorochinolina i 2-chlorochinolina różnią się od siebie w zachowaniu się wobec wrzących rozcieńczonych kwasów mineralnych. Podczas gdy 4-chlorochinolina dopiero przy ogrzewaniu w rurze zatopionej z rozcieńczonym kwasem solnym do 150° ulega przemianie na 4-oksychinolinę, to 2-chlorochinolina wymienia chlor na wodorotlen już gdy jest gotowana z rozc. kwasem solnym lub siarkowym. Ponieważ Z. d. S. K. r. a. u. p.⁵⁾ podaje, że powyższa przemiana 2-chlorochinoliny zachodzi przy ogrzewaniu do 120°, stwierdzono, że reakcja ta istotnie daje się przeprowadzić już przez 8-godzinne gotowanie z rozc. kwasem solnym. Fakt, że J. M. e. i. s. e. n. h. e. i. m. e. r nie znalazł 2-chlorochinoliny w wytworze reakcji, daje się łatwo zrozumieć, jeśli weźmiemy pod uwagę, że wydzieliał on 4-chlorochinolinę z alkoholowego roztworu wytworu reakcji przez wytrącanie kwasem pikrynowym w postaci jej trudno rozpuszczalnego w alkoholu pikrynianu. Pikrynian 2-chlorochinoliny, który jest w alkoholu łatwo rozpuszczalny, pozostawał przy tym w roztworze.

O mechanizmie omawianej reakcji nie można na razie powiedzieć nic pewnego. M. e. i. s. e. n. h. e. i. m. e. r przyjmuje, że pod działaniem chlorku siarczyny tworzy się najpierw dwuchlorek chinoliniowy, który ulega następnie przegrupowaniu na chlorowodorek 4-chlorochinoliny:



Analogicznie należało by dla powstawania 2-chlorochinoliny przyjąć następujący schemat reakcji:



Przegrupowanie zatem przebiegałoby równocześnie w położenie 2- i 4-. Taka reakcja znajduje analogię w szeregu chinoliny tylko w zachowaniu się chloroetylatu chinoliny przy ogrzewaniu⁶⁾, podczas gdy np. dwucyjanek chinoliny, bardziej zbliżony do omawianego tu dwuchlorku, występuje, jak stwierdzili O. M. u. m. m. i. H. L. u. d. w. i. g.⁷⁾, w dwóch stereoizomerycznych odmianach, odpowiadających budowę wzorowi III.

Poza powyższym sposobem wyjaśnienia przebiegu omawianej reakcji można również przyjąć, że mamy tu do czynienia z chlorowaniem jakiegoś

pośrednio powstającego czwartorzędowego połączenia chinolinowego, w którym to chlorowaniu rolę czynnika chlorującego odgrywa sam dwuchlorek chinoliny. Takie działanie dwuchloru chinoliniowego byłoby analogiczne do działania dwubromku pirydyniowego, który jak wiadomo⁸⁾ jest doskonałym środkiem bromującym. Czy pogląd ten jest słuszny, okażą doświadczenia, które są w toku.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Otrzymywanie i rozdzielanie 2-chlorochinoliny i 4-chlorochinoliny.

S p o s ó b 1: 10 g chlorowodoru tlenku chinoliniowego zadano w kolbie okrągłodennej z doszlifowaną chłodnicą zwrotną 100 g SO_2Cl_2 . Gdy ustała gwałtowna reakcja, ogrzewano 2 godziny do wrzenia, po czym oziębiono zawartość kolby, zadano ok. 50 cm^3 wody, natychmiast zalkalizowano silnie ługiem sodowym i poddano destylacji z parą wodną. Z destylatu po dodaniu ługu sodowego wyciągnięto eterem chlorochinoliny i eterowy wyciąg osuszono K_2CO_3 . Po oddestylowaniu eteru pozostała mieszanina 2- i 4-chlorochinoliny w ilości 8,3 g (przebieg z 2 doświadczeń).

W celu oddzielenia 2-chlorochinoliny od 4-chlorochinoliny rozpuszczono mieszaninę powyższą w alkoholu i zadano prawie nasyconym na zimno alkoholowym roztworem kwasu pikrynowego, wskutek czego wytrącił się pikrynian 4-chlorochinoliny. Przeciętnie z dwu doświadczeń otrzymano 11,8 g pikrynianu, co odpowiada 4,9 g 4-chlorochinoliny. Z przesączu po pikrynianie, po alkalizacji ługiem sodowym, odpędzono z parą wodną 2-chlorochinoliny. Destylat zalkalizowano NaOH i wyciągnięto eterem. Po osuszeniu ekstraktu eterowego i oddestylowaniu eteru pozostało 3 g 2-chlorochinoliny (przebieg z dwóch doświadczeń). Po dokonaniu rozdziału otrzymano zatem w sumie 7,9 g chlorochinoliny, z czego na 4-chlorochinoliny przypada 62%, a na 2-chlorochinoliny 38%.

Z pozostałości po destylacji z parą wodną otrzymano przez dalszą długotrwałą destylację z parą wodną 0,05 g czterochlorochinoliny.

S p o s ó b 2. Wytwór reakcji otrzymany jak podano pod 1. zadano wodą, wskutek czego wydzielił się żółty olej. Po dodaniu 10 cm^3 25% kwasu solnego destylowano, dopóki w chłodnicy nie zaczęła się osadzać stała czterochlorochinolina. Z destylatu po alkalizacji wyciągnięto eterem 2-chlorochinoliny, wyciąg osuszono K_2CO_3 i eter oddestylowano. Otrzymano 0,9 g 2-chlorochinoliny (przebieg z 3 doświadczeń).

Z pozostałości po destylacji wydzieliło się 0,07 g czterochlorochinoliny, które odsączono.

Przesącz, który zawierał 4-chlorochinoliny, zalkalizowano NaOH , wskutek czego wśród silnego ściemnienia cieczy wydzieliła się 4-chlorochino-

lina, którą oddestylowano z parą wodną i jak powyżej wydobyto przez ekstrakcję eterem. Otrzymano 5,2 g 4-chlorochinoliny (przeciętna z 3 doświadczeń).

Z alkalicznego roztworu pozostałego po destylacji z parą wodną wydzielono kwasem solnym 2,4 g 2-oksychinoliny $C_9H_7ON + H_2O$, co odpowiada 2,4 g 2-chlorochinoliny. W sumie otrzymano zatem 8,5 g chlorochinoliny, z czego 3,3 g = 38,8% przypada na 2-chlorochinoliny, a 5,2 g = 61,2% na 4-chlorochinoliny.

Właściwości 2-chlorochinoliny zgadzały się z opisem podanym przez Friedländera i Ostermaiera⁴⁾. Poza tym tożsamość jej stwierdzono przeprowadzając ją w 2-oksychinoliny przez gotowanie z rozc. kwasem solnym.

Pikrynian 2-chlorochinoliny jest łatwo rozpuszczalny w alkoholu i zwykłych rozczynnikach organicznych. Z rozc. alkoholu etylowego krystalizuje on w żółtych płatkach o t. t. 122° (jak kwas pikrynowy).

Analiza. 2,94, 3,64 cg subst.: 3,76 cm³ N₂ (19°, 734 mm), 4,66 cm³ N₂ (15,5°, 734,5 mm). 3,33 cg subst.: 1,68 g AgNO₃ (1 g = 0,1768 cg Cl) C₉H₆NCl. C₉H₃O₇N₃: obl. N 14,27%, Cl 9,03%; znal. N 14,20%; 14,38%, Cl 8,93%.

4-chlorochinoliny okazała właściwości zgodne z opisem, znalezionym w literaturze. T. w. 127° przy 15 mm; jej pikrynian jest w alkoholu i zwykłych rozczynnikach organicznych trudno rozpuszczalny i krystalizuje z octanu etylowego w postaci płaskich igieł o t. t. 212—213°.

Czterochlorochinoliny stanowi substancję trudno lotną z parą wodną, która w wodzie jest nierozpuszczalna, a z alkoholu krystalizuje w postaci cienkich igieł o t. t. 158°. Bliżej się nią nie zajmowano.

Analiza. 2,67 cg subst.: 8,025 g AgNO₃ (1 g = 0,1768 cg Cl) C₉H₃NCl₄: obl. Cl 53,14%, znal. Cl 53,14%.

Streszczenie

Autor zajął się szczegółowo reakcją działania chlorku siarczynu na tlenek chinoliniowy stwierdzając, że oprócz wyodrębnionej przez J. Meisenheimer²⁾ 4-chlorochinoliny, powstaje w niej również 2-chlorochinoliny. Ilościowe zbadanie produktu reakcji przeprowadzone dwoma sposobami wykazało zawartość 38% wzgl. 38,8% 2-chlorochinoliny i 62% wzgl. 61,2% 4-chlorochinoliny.

Résumé

En étudiant l'action du chlorure de sulfuryle sur l'oxyde de quinoléïne on a constaté la formation de la 2-chloroquinoléïne en plus de la 4-chloroquinoléïne, qui a été trouvée antérieurement par J. Meisenheimer²⁾. L'étude quantitative du produit de la réaction a montré, qu'il contient env. 38 p. 100 de 2-chloroquinoléïne et 62 p. 100 de 4-chloroquinoléïne.

PRZYPISY.

- 1) B. Bobrański, Ber. **69**, 1113 (1936); 2) Ber. **59**, 1852 (1926); 3) A. Ellinger i O. Riesser, Ber. **42**, 3337 (1909); 4) P. Friedländer i H. Ostermaier, Ber. **15**, 334 (1882); 5) Z d. Skraup, Monasth. **10**, 731 (1890); 6) L. Reher, Ber. **19**, 2995 (1886); 7) Ann. **514**, 34 (1934), por. także O. Mumm i E. Herrendörfer, Ber. **47**, 758 (1915); 8) D. R. P. 149898.

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 119)

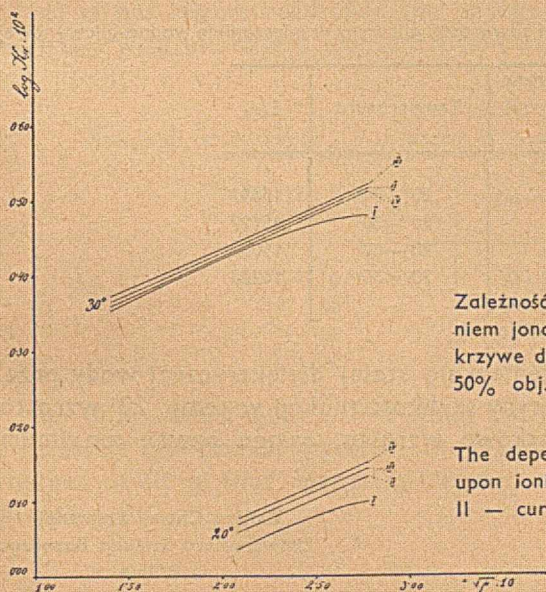
(Otrzymano 14. IV. 1938 r.)

II. 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 gliceryny.

a) Zbadano szybkość wymienionej reakcji dla rozmaitych stężeń
 substratów w temperaturach 20° oraz 30°. Badania przeprowadzono
 w czystej wodzie oraz w mieszaninach:

70% obj. wody i 30% obj. gliceryny,
 50% „ „ 50% „ „
 30% „ „ 70% „ „

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



Rys. 1.

Zależność między stałą szybkości (K_N) i stężeniem jonowym (μ). (I — krzywe dla wody; II — krzywe dla 30% obj. gliceryny; III — krzywe dla 50% obj. gliceryny; IV — krzywe dla 70% obj. gliceryny).

The dependence of the velocity constant (K_N) upon ionic strength (μ). (I — curves for water; II — curves for mixture 30% glycerol; III — curves for 50% glycerol; IV — curves for 70% glycerol).

b) Stwierdzono, że w temp. 20^o szybkość reakcji wzrasta ze wzrostem zawartości gliceryny w mieszaninie rozpuszczalników; w temp. 30^o szybkość reakcji początkowo wzrasta, osiąga pewne maximum, po czym nieznacznie maleje (tabl. 1).

Tablica 1.

Zmiana stałej szybkości w zależności od zawartości gliceryny w mieszaninie wodno-glicerynowej.

Temper.	Zawartość gliceryny w mieszaninie rozp. w % obj.	μ	K_N
30 ^o	0	0,060025	0,02851
	30	0,060025	0,02965
	50	0,060025	0,03013
	70	0,060025	0,02917
20 ^o	0	0,060025	0,01186
	30	0,060025	0,01259
	50	0,060025	0,01282
	70	0,060025	0,01297

c) Stwierdzono, że energia aktywacji ($E_{akt.}$) wymienionej reakcji zmniejsza się ze wzrostem zawartości gliceryny w mieszaninie rozpuszczalników (tabl. 2).

Tablica 2.

Zmiana energii aktywacji w zależności od zawartości gliceryny w mieszaninie wodno-glicerynowej.

Zawartość gliceryny w mieszaninie rozp. w % obj.	Temperatura	$E_{akt.}$
0	20 ^o —30 ^o	15497
30	20 ^o —30 ^o	15127
50	20 ^o —30 ^o	15070
70	20 ^o —30 ^o	14283

d) Znalaziono, że z obniżeniem się stałej dielektrycznej wody przez dodanie określonych ilości gliceryny szybkość reakcji w temp. 20^o wzrasta, natomiast w temp. 30^o początkowo wzrasta, osiąga pewne maximum, po czym nieznacznie maleje.

II. Reaction velocities in water and in glycerol — water mixtures.

a) The velocity of the reaction has been studied for various concentrations of reactants at 20° and 30°. The experiments were carried out in pure water and in the following mixtures:

70	vol. %	water	with	30	vol. %	glycerol,
50	"	"	"	50	"	"
30	"	"	"	70	"	"

The obtained results are given in Fig. 1 (see page 117).

b) It has been stated, that at 20° the reaction velocity increases with increasing concentration of glycerol in the mixture; at 30° the reaction velocity first increases, reaches a maximum, and then slightly decreases (Table 1).

Table 1.

The change in velocity constant with increase of glycerol concentration.

Temp.	Concentr. of glycerol in the mixture in vol. %	μ	K_N
30°	0	0,060025	0,02851
	30	0,060025	0,02965
	50	0,060025	0,03013
	70	0,060025	0,02917
20°	0	0,060025	0,01186
	30	0,060025	0,01259
	50	0,060025	0,01282
	70	0,060025	0,01297

c) It has been stated that the energy of activation of the reaction decreases with increase of concentration of glycerol (Table 2).

Table 2.

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

Concentrat. of glycerol in the mixture in vol. %	Temp.	E_{act}
0	20—30	15497
30	20—30	15127
50	20—30	15070
70	20—30	14283

d) It has been found, that while the dielectric constant of water is lowered by addition of glycerol, the reaction velocity at 20° increases, whereas at 30° it first increases, reaches a maximum, and then slightly decreases.

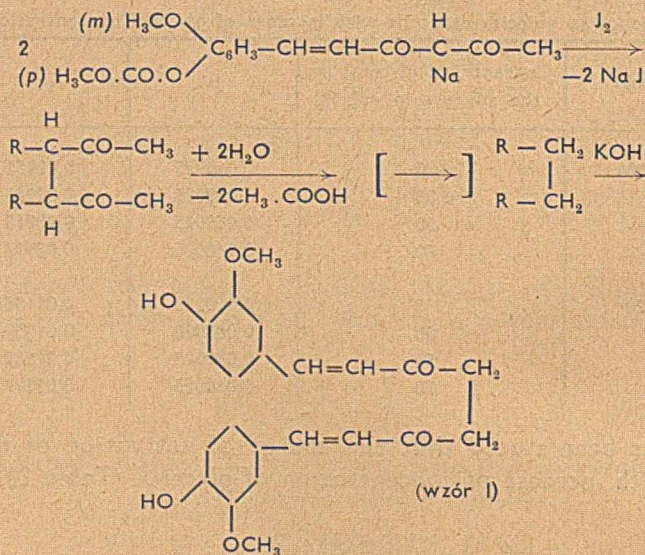
Synteza dwuferuloilo- α , β -etanu (homologu kurkuminy)*).

Synthese des Diferuloil- α , β -aethans (eines Homologen des Curcumins).

(Zusammenfassung s. S. 123)

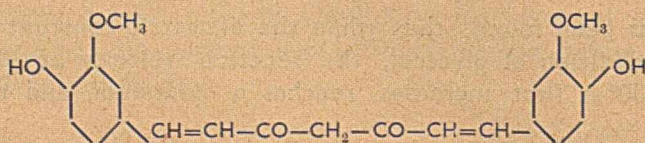
(Otrzymano 27. IV. 1938 r.)

Przebieg syntezy dwuferuloilo- α , β -etanu można wyrazić za pomocą wzorów następujących:



Ta sama metoda znalazła zastosowanie poprzednio do syntezy dwu-(piperonylo-akryloilo)- α , β -etanu¹). Natomiast substancja macierzysta opisywanego obecnie związku — dwucynamoilo- α , β -etan zbudowaną została w sposób inny²), mianowicie przez odszczepienie grup karboetoksyłowych od estru etylowego kw. dwucynamoilo- α , β -bursztynowego.

Dwuferuloilo- α , β -etan jest homologiem barwnika naturalnego kurkuminy, która na podstawie syntezy³) posiada budowę dwuferuloilo-metanu



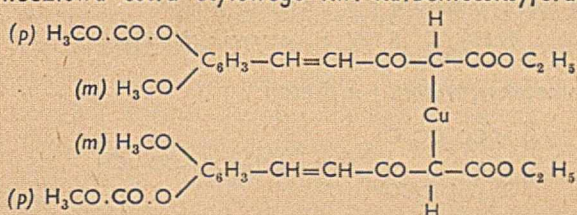
*) Praca przedstawiona Wydz. III Tow. Nauk. Warsz. na posiedzeniu z d. 19 paźdz. 1937 r.

Było zadaniem interesującym porównać własności chemiczne i barwierskie dwóch substancyj: roślinnego produktu, jako pochodnej β -dwuketonu, oraz dwuferuloilo-etanu, który wyprowadza się od γ -dwuketonu.

Pomarańczowo-czerwono zabarwiona kurkumina barwi bawełnę bezpośrednio na kolor pomarańczowy i wykazuje z kw. borowym reakcję dodatnią; a mianowicie bibuła, nasycona roztworem kurkuminy, zmienia zabarwienie pod wpływem roztworu kw. borowego na kolor silnie pomarańczowy; ług wywołuje na tak przygotowanym papierku niebiesko-czarną plamę³). Inaczej zachowuje się dwuferuloilo- α , β -etan; związek ten — cytrynowo-żółty — zabarwia bawełnę bardzo słabo, na kolor cytrynowo-żółty, — i nie daje charakterystycznej dla kurkuminy reakcji z kw. borowym i ługiem.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

1. Sól miedziowa estru etylowego kw. karbometoksyferuloilo-octowego



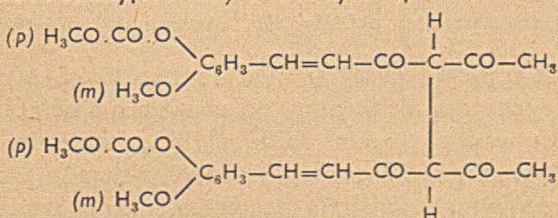
8 g estru kw. karbometoksyferuloilo-acetylooctowego³) ogrzewaliśmy w ciągu 8 godz. na wrzącej łaźni wodnej z 40 cm³ kw. octowego 98%, po czym — po rozcieńczeniu klarownego roztworu wodą — oddzieliliśmy w rozdzielaczu wytworzony olej. Eterowy roztwór oleju, wyklócany przez czas dłuższy z nasyconym wodnym roztworem octanu miedzi, wytwarzał niezbyt obfity popielato-zielony osad soli miedziowej. Produkt ten krystalizuje się z etanolu w postaci skupień igiełek barwy szmaragdowo-zielonej o t. t. 158^o (z rozkładem).

Analiza: 0,1500 g subst. 0,2985 g CO₂ i 0,0627 g H₂O.

C₃₂H₃₄O₁₄Cu (705,6) obl.: 54,42% C, 4,82% H, 9,01% Cu, otrzym.: 54,27% C, 4,64% H i 9,26% Cu.

Próby, mające na celu otrzymanie z soli miedziowej wolnego estru w stanie czystym, nie doprowadziły do wyników dodatnich.

2. Dwu-(karbometoksyferuloilo)-dwuacetylo- α , β -etan

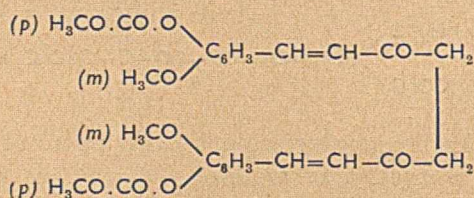


Do zielonkawo zabarwionej, galaretowatej zawiesiny soli sodowej karbometoksyferuloilo-acetonu³⁾ (5 g), powstałej w suchym anizolu (37 cm³) pod wpływem działania 0,37 g Na metalicznego (w postaci drutu) w ciągu 18 godzin, dodaliśmy 50 cm³ eteru absolutnego; po czym, — stosując mieszanie mechaniczne — wkraplaliśmy w ciągu 4 godzin roztwór eterowy 1,17 g jodu. Mieszaninę reagującą zostawialiśmy zwykle na 12 godzin w temp. pokojowej, a po upływie tego czasu odsączony osad przemywaliśmy najpierw wodą zakwaszoną kw. octowym, potem roztworem tiosiarczanu sodowego, wodą destylowaną i wreszcie etanolem. Oczyszczony w ten sposób osad składa się z zupełnie czystego produktu reakcji. Krystalizuje się on z acetonu w postaci jasno-żółto zabarwionych igiełek o t. t. 220°; z etanolu tworzą się blaszki. Stęż H₂SO₄ rozpuszcza kryształki związku, tworząc roztwór koloru pomarańczowego; etanolowy roztwór produktu barwi się z FeCl₃ na kolor ciemno-zielony.

Analiza: 0,02850 g subst. 0,06440 g CO₂ i 0,01315 g H₂O.

C₃₀H₃₀O₁₂ (582) obl.: 61,85% C, 5,15% H, otrzym.: 61,62% C i 5,23% H.

3. Dwu-(karbometoksyferuloilo)- α , β -etan.



Po sześciogodzinnym ogrzewaniu do wrzenia 1 g produktu opisywanego pod l. 2 ze 100 cm³ kw. octowego pozostawiliśmy roztwór na 12 godzin w chłodnym miejscu — wytworzony produkt wydziela się wtedy w postaci żółto zabarwionych skupień drobnych igiełek. Związek krystalizuje się z etanolu w dobrze wykształcone, brunatno-żółto zabarwione igiełki o t. t. 159—160°. Stęż H₂SO₄ rozpuszcza produkt, dając roztwór koloru czerwono-pomarańczowego; alkoholowy roztwór subst. po dodaniu FeCl₃ nie wykazuje zabarwienia, charakterystycznego dla formy enolowej.

Analizy: I. 0,02613 g subst. 0,06042 g CO₂ i 0,01186 g H₂O. II. 0,02703 g subst. 0,06245 g CO₂ i 0,01248 g H₂O.

C₂₈H₂₆O₁₀ (498) obl.: 62,65% C, 5,22% H, otrzym.: I 62,98% C i 5,04% H; II 63,01% C i 5,16% H.

Oznaczenie wielkości cząsteczki: obl. M = 498, otrzym.: M = 476 (R a s t).

4. Dwuferuloilo- α , β -etan (wzór I). Do roztworu 1,5 g produktu opis. pod l. 3 w 15 cm³ acetonu dodaliśmy, po usunięciu powietrza w naczyniu reakcyjnym przez wodór, 10 cm³ KOH (11%); po czym ogrzewaliśmy mieszaninę w 50° w ciągu 1,5 godz. Ostudzony ciemno-czerwono zabarwiony roztwór po wlaniu cienkim strumieniem do wodnego roztworu

kwasu szczawiowego wytworzył jasno-żółto zabarwiony osad. Kilkakrotna krystalizacja substancji z etanolu dała cytrynowo-żółto zabarwiony preparat, składający się z dwojakiego rodzaju kryształków: pryzmatów, ograniczonych piramidami, oraz igieł. Produkt ten, topiący się w 190—191°, nie barwi się w roztworze acetonowym pod wpływem wodnego roztworu FeCl_3 , na podstawie czego należy przyjąć, że jest to forma ketonowa dwuferuloilo-etanu. Stężony H_2SO_4 rozpuszcza kryształki związku, wytwarzając roztwór, zabarwiony na kolor amarantowo-czerwony.

Analiza: 0,02718 g subst. 0,06886 g CO_2 i 0,01327 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_6$ (382) obl.: 69,10% C, 5,75% H, otrzym.: 69,09% C i 5,46% H.

Oznaczenie wielkości cząsteczeki: obl. $M = 382$, otrzym.: $M_1 = 390$ $M_2 = 383$. (R a s t).

Z ługu pokrystalicznego dwuferuloilo-etanu można otrzymać, pozostawiając roztwór na dłuższy okres czasu w temp. pokojowej, substancję, mającą postać połyskliwych, cytrynowo-żółto zabarwionych kryształków. Krystalizacja produktu z etanolu doprowadza do otrzymania preparatu, składającego się przeważnie z drobnych igiełek z niewielką domieszką blaszek o brzegach nieregularnych. Mała ilość substancji nie pozwoliła na rozdzielenie obydwu form. Temp. topnienia związku 179—180°. Stęż. H_2SO_4 barwi kryształki krwisto-czerwono, wytwarzając roztwór barwy amarantowo-wiśniowej. Produkt daje z FeCl_3 krwisto-czerwone zabarwienie, — należy więc przyjąć, że jest on odmianą enolową opisywanego związku.

Analiza: 0,02265 g subst. 0,05727 g CO_2 i 0,01128 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_6$ (382). Obl.: 69,10% C, 5,75% H, otrzym.: 68,95% C i 5,57% H.

Dwufuruloilo- α , β -etan barwi niezaprawioną bawełnę w stopniu bardzo słabym, na kolor cytrynowo-żółty (bananowy) i nie reaguje z kw. borowym. Mieszanina formy ketonowej i enolowej posiada rozciąglą temp. top. — od 175° do 181°.

Warszawa, Uniwersytet,
Zakłady Chemii Organicznej
na Wydziale Mat. Przyr.
i Wydziale Farmaceutycznym.

Zusammenfassung

Das Diferuloyl- α , β -aethan wurde nach einer Methode synthetisiert, die durch die auf S. 120 angegebenen Formeln dargestellt ist. Die erhaltene Substanz, — ein Derivat des γ -Diketons, — zeigte beim Vergleich mit dem natürlichen Farbstoff Curcumin (Diferuloyl-Methan), einem Abkömmling der β -Diketon-Reihe, — einen wesentlichen Unterschied. Das orangerot ge-

färbte Curcumin färbt Baumwolle substantiv orange an und zeigt mit Borsäure eine charakteristische Reaktion. Das mit Curcumin getränkte gelb gefärbte Fliesspapier ändert nämlich — unter dem Einflusse der Borsäurelösung — seine Farbe in Orange. Alkalien rufen auf dem so vorbereiteten Papier einen schwarzen Fleck hervor.

Ganz anders verhält sich das Diferuloyl- α,β -aethan. Dieses citronengelbe Produkt färbt Baumwolle in denselben Tönen direkt sehr schwach an und zeigt keine für Curcumin charakteristische Färbung mit Borsäure und Alkalien.

Warschau. Universität.
Institute für organische Chemie
an der math.-naturwiss. und
pharmazeutischen Fakultät.

P.R Z Y P I S Y:

1) W. Lampe i J. Pohoska, Roczniki Chem. 17, 233 (1937); 2) J. Świdorski, Roczniki Chem. 17, 226 (1937); 3) W. Lampe, Rozpr. Akad. Um. Ser. A. 57, 23 (1917).

○ nitrowaniu fenylo-nitrometanu i o nowym izomerze trójnitrotoluenów.

On the nitration of phenyl-nitromethane and on a new isomeron of trinitrotoluene.

(Otrzymano 6. V. 1938 r.)

Jest rzeczą wiadomą, że toluen może ulegać znitrowaniu nie tylko w pierścieniu aromatycznym lecz również i w łańcuchu bocznym, tworząc *fenylo-nitrometan*.

Pierwszą wskazówkę na ten fakt podał *Konow* ¹⁾, który działając na toluen kwasem azotowym rozcieńczonym (c. wł. 1,12) w temp. ok. 100° otrzymywał znaczną ilość fenylnitrometanu. Zdaniem autora wydajność dochodziła do 61,9% teoretycznej (w przeliczeniu na toluen, który przereagował; toluen wstępował w reakcję w różnych ilościach: np. ok. 20% i ok. 50%).

Późniejsze prace innych autorów ²⁾ nie potwierdziły jednak spostrzeżeń *Konowa*, pod względem uzyskiwanej wydajności. Wydaje się że istotna wydajność fenylnitrometanu była niższa, gdyż powstający obok tej substancji nitrotoluen stanowił poważne zanieczyszczenie preparatu, otrzymywanego przez *Konowa*.

W nowszej literaturze spotykamy wskazówkę na sposób przyrządzenia fenylnitrometanu z toluenu. Mianowicie: *Szorygin* i *Sokołowa* ³⁾ nitrując toluen kwasem azotowym (c. wł. 1,50) w mieszaninie z kwasem octowym lodowatym w temperaturze 109—111° otrzymali znaczną ilość fenylnitrometanu (ok. 14 g ze 100 g toluenu) obok jeszcze większej ilości kwasu benzoowego, *o*- i *p*-nitrotolueny i nieprzereagowanego toluenu. *Szorygin* i *Topczijew* ⁴⁾ otrzymali fenylnitrometan (obok nitrotolueny) działaniem dwutlenku azotu na toluen w temp. od pokojowej do 145°. Sądząc z podanych tu wyników można przypuszczać, że fenylo-nitrometan może w pewnych przypadkach stanowić zanieczyszczenie technicznego nitrotolueny. W związku z tym powstaje pytanie, w jakim stopniu fenylnitrometan może ulec dalszemu nitrowaniu i w jakich warunkach mogą powstać te nitrowe pochodne.

O nitrowaniu fenylnitrometanu mamy tylko jedną wskazówkę, należącą do *Hollmana* ⁵⁾: działając na fenylnitrometan kwasem azotowym stężonym (c. wł. 1,50) w temp. do 10° otrzymał on *m*-nitrofenylo-nitrometan.

Celem pracy niniejszej było wyjaśnienie kwestii, jak daleko może się posunąć nitrowanie fenylnitrometanu, a w szczególności czy może się

utworzyć dwunitrofenylonitrometan — czyli izomer trójnitrotoluenu — i jakie byłyby warunki powstania tej substancji.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Przyrządzanie fenylonitrometanu. Początkowo przyrządzano fenylonitrometan metodą Szorygina i Sokołowej²⁾, a więc działając na toluen mieszaniną kwasu azotowego i octowego. Jednak wydajność była nieznaczna: otrzymywano ok. 6% wydajności teoretycznej fenylonitrometanu, silnie zanieczyszczonego nitrotoluenami.

Wobec tak małej wydajności oraz trudności oczyszczenia substancji, przyrządzono większą ilość fenylonitrometanu, wychodząc z cyjanku benzylu, metodą Wislicenusa i Endresa⁶⁾.

Nitrowanie fenylonitrometanu.

Otrzymywanie m-nitrofenylonitrometanu. Zgodnie z Hollemannem⁵⁾ działanie stężonego kwasu azotowego (c. wł. 1,50) na fenylonitrometan w temp. poniżej 10° daje m-nitrofenylonitrometan, wykazujący po przekryształizowaniu z kwasu octowego t. topn. 94°.

Tę samą substancję udało nam się otrzymać nitrowaniem fenylonitrometanu kwasem azotowym o stężeniu 80% HNO₃. Sposób postępowania jest następujący: Fenylonitrometan wkrapla się stopniowo do kwasu azotowego w temperaturze pokojowej. Temperatura samorzutnie wzrasta do 35—40°. Otrzymany roztwór wlewa się do wody z lodem. Produkt nitrowania wytrąca się pod postacią oleju, który wkrótce krzepnie. Zawiera on pewną ilość substancji nieznitrowanej. Po kilkakrotnej krystalizacji z alkoholu oraz kwasu octowego wykazuje t. topn. 91°.

Analiza: 0,1817 g substancji daje 24,4 cm³ N₂ (17°, 750 mm Hg)

C₇H₆N₂O₄ obl. 15,38% N; znal. 15,60% N.

Dla sprawdzenia, czy substancja otrzymana odpowiada połączeniu Hollemanna, utleniliśmy ją rozcieńczonym kwasem azotowym (c. wł. 1,12). Otrzymaliśmy podobnie jak Hollemann, kwas m-nitrobenzoesowy, czym potwierdziliśmy przypuszczenie, że jest to ta sama substancja co i substancja Hollemanna.

Otrzymywanie dwunitrofenylo-nitrometanu. Wstępne doświadczenia nasze wykazały, że nitrowanie fenylonitrometanu stęż. kwasem azotowym bez chłodzenia lub mieszaniną kwasu azotowego (c. wł. 1,50) i siarkowego (c. wł. 1,84) daje przez wytrącenie wodą substancję krystaliczną, wykazującą po oczyszczeniu przez krystalizację z alkoholu zawartość azotu w granicach 16,0—16,5%, co odpowiada mieszaninie nitro- i dwunitrofenylo-nitrometanu. Mieszanina ta zaczyna się topić w temp. ok. 60°. Całkowite stopienie osiąga się, w większości przypadków, w temp. ok. 80°. Jeżeli mieszaninę powyższą lub czysty nitrofenylonitrometan nitrować bezwodną

mieszkanką kwasową o składzie 50% HNO_3 i 50% H_2SO_4 , utworzoną z kwasu azotowego stęż. i oleum (np. 20%), to otrzymuje się *dwunitrofenylonitrometan*. Sposób postępowania jest następujący: 2 g nitrofenylonitrometanu rozpuszcza się w 15 g bezwodnej mieszanki nitracyjnej w temperaturze pokojowej, po czym podnosi się temperaturę do 65° . Należy wystrzegać się temperatury wyższej, gdyż zachodzi wówczas widoczny rozkład z wydzielaniem gazów. Po oziębieniu do 20° roztwór wlewa się do wody z lodem. Produkt wytrąca się często jako ciecz, która następnie szybko krzepnie. Po dwukrotnej krystalizacji z alkoholu ma postać drobnych kryształów o t. topn. 130° , barwy żółtawej.

Niejednokrotnie spotykaliśmy trudności z otrzymaniem substancji o tej temperaturze topnienia. Często zdarzało się, że temperatura była niższa, leżała nawet około 110° . Jak się udało stwierdzić, temp. topn. zależy głównie od czystości wziętej do nitrowania substancji. Poza tym konieczne jest przestrzeganie podanej wyżej temperatury nitrowania 65° .

Analiza: 0,1486 g subst., 23,3 cm^3 azotu (17° , 760 mm Hg); 0,2244 g subst. — 0,0486 g H_2O , 0,3035 g CO_2 .

$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_8$ obl.: 18,49% N, 36,99% C, 2,20% H. Znal. 18,45%, 18,40%, 18,69% N; 36,88% 36,84% C; 2,42%, 2,38% H.

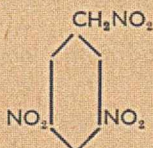
Celem wyjaśnienia budowy substancji utleniono *dwunitrofenylonitrometan* do odpowiedniego kwasu *dwunitrobenzoesowego*. Utlenienie to można wykonać z bardzo dobrą wydajnością kwasem azotowym rozcieńczonym. 2 g substancji ogrzewa się do wrzenia z 200 cm^3 kwasu azotowego o c. wł. 1,12 w ciągu godziny. Po oziębieniu ekstrahuje się eterem, ekstrakt osusza siarczanem sodu i odparowuje do sucha. Wytrącają się kryształy o t. topn. 207° , które zidentyfikowaliśmy jako kwas 3,5-dwunitrobenzoesowy.

Analiza: 0,1248 g subst.: 14,0 cm^3 azotu (16° , 760 mm Hg).

$\text{C}_7\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_8$ obl.: 13,41% N, ozn. 13,25%, 13,52% N.

Dla ostatecznego upewnienia się w słuszności identyfikacji przyrządziliśmy ester metylowy tego kwasu przez wprowadzenie gazowego, suchego HCl do roztworu kwasu w alkoholu metylowym. Otrzymaliśmy krystaliczną substancję, która po przekrystalizowaniu z wody wykazywała temp. topn. 109° co odpowiada według danych literatury t. topn. estru metylowego kwasu 3,5-dwunitrobenzoesowego.

Tak więc otrzymanemu przez nas *dwunitrofenylonitrometanowi* należy przypisać budowę 1.3.5:



Jest to więc nowy izomer trójnitrotoluenu.

Własności substancji.

Nowa substancja nieznacznie rozpuszcza się w zimnym alkoholu, dobrze — w gorącym. Bardzo dobrze rozpuszcza się na zimno w acetonie, octanie etylu; na gorąco: w kwasie octowym, benzenie. Słabo rozpuszcza się w czterochlorku węgla, nawet na gorąco. Nie rozpuszcza się w zimnej wodzie; w wodzie gorącej — bardzo nieznacznie, z zabarwieniem żółtawym; łatwo rozpuszcza się w wodnym roztworze amoniaku z barwą pomarańczową. Roztwór acetonowy lub alkoholowy daje z roztworem KOH zabarwienie pomarańczowe. Substancja ogrzewana z wodnym roztworem KOH i KCN przybiera barwę brunatną.

Substancja tworzy łatwo sole. Działanie alkoholowego roztworu NaOH na alkoholowy roztwór dwunitrofenylnitrometanu powoduje wytrącenie się osadu soli sodowej.

Analiza soli sodowej wykazała zawartość: 9,25% Na; obliczono: $C_7H_4N_3O_6Na$ — 9,23% Na.

Roztwór wodny soli sodowej daje osady pod wpływem dodania roztworów wodnych soli następujących kationów: Al^{+++} , Fe^{+++} , Ni^{++} , Cu^{++} , Ag^+ , Cd^+ , Hg^{++} , Tl^+ , Pb^{++} . Wytrącone tą drogą sole bliżej badane nie były.

Zbadano poza tym własności wybuchowe substancji: wydęcie w bloku ołowianym okazało się równe wydęciu trotylu, którego badana substancja jest izomerem.

Przy ogrzewaniu próbki 0,5 g z szybkością 10^0 na minutę substancja ulega lekkiemu rozkładowi już w pobliżu 200^0 . Rozkład ten połączony jest z zesoleniem się samej substancji oraz wydzieleniem niewielkiej ilości gazów. Przy dalszym ogrzewaniu substancja ulega gwałtownemu rozkładowi dopiero w 343^0 ; α -trójnitrotoluen badany równolegle wykazał temperaturę gwałtownego rozkładu w 284^0 .

Pod względem wrażliwości na uderzenie badana substancja przewyższa α -trójnitrotoluen. Według badania wykonanego przez p. inż. B o h a t y r e w i c z a metodą opracowaną przez jednego z nas⁷⁾ nowa substancja daje prawdopodobieństwo wybuchu równe 10% pod wpływem uderzenia ciężaru 10 kg, padającego z wysokości 12 cm; podczas gdy α -trójnitrotoluen daje to samo prawdopodobieństwo pod wpływem uderzenia 10 kg z wysokości 19 cm.

Streszczenie.

1. Autorzy wykonali doświadczenia nad nitrowaniem fenylonitrometanu, znajdując, że:

1. Działaniem 80%-owego kwasu azotowego w temp. do $35-40^0$ fenylonitrometan daje *m*-nitrofenylonitrometan, otrzymany już dawniej przez H o l l e m a n a³⁾ działaniem kwasu azotowego stężonego.

2. Działaniem bezwodnej mieszanki nitracyjnej składającej się z 50% HNO_3 i 50% H_2SO_4 w temp. do 65° na *m*-nitrofenylnitrometan otrzymuje się 3.5-dwunitrofenylu-nitrometan.

Budowę tej nowej substancji wyjaśniono przez utlenienie do kwasu 3.5-dwunitrobenzoesowego.

II. Zbadano własności wybuchowe 3.5-dwunitrofenylu-nitrometanu w porównaniu do α -trójnitrotolenu, którego nowy związek jest izomerem. Wyjaśniono że:

1. pod względem siły wybuchowej w bloku ołowianym nowa substancja jest mniej więcej równorzędna trójnitrotolenu;
2. nowa substancja jest bardziej wrażliwa na uderzenie niż trójnitrotoluen;
3. nowa substancja łatwiej ulega podczas ogrzewania częściowemu rozkładowi niż trójnitrotoluen, natomiast wybucha w temperaturze wyższej o blisko 50° niż trójnitrotoluen.

Zakład Technologii Materiałów Wybuchowych
Politechniki Warszawskiej.

Summary.

1. The nitration of phenylnitromethane has been studied. It was found that:

1. Phenylnitromethane gives, under the action of 80% nitric acid at $35-40^\circ$, *m*-nitrophenylnitromethane, which had been prepared for the first time by Hollemann³⁾ from phenylnitromethane and concentrated nitric acid (density 1,50) at 10° .

2. *m*-Nitrophenyl-nitromethane gives, under the action of a nitrating mixture (50% HNO_3 and 50% H_2SO_4) at 65° , 3.5-dinitrophenyl-nitromethane.

The constitution of this new compound has been established by oxidation to 3.5-dinitro-benzoic acid.

II. The explosive properties of 3.5-dinitrophenyl-nitromethane have been compared with those of the isomeric α -trinitrotoluene. The following results were obtained:

1. Dinitrophenyl-nitromethane shows the same explosive power as α -trinitrotoluene when examined in the lead bloc.

2. Dinitrophenyl-nitromethane shows a greater sensitiveness to shock than trinitrotoluene as determined by the falling weight test (method of T. Urbanski⁷⁾).

3. The new compound is more sensitive to higher temperature than trinitrotoluene but the temperature of ignition of the former is higher by about 50° than that of the latter.

Laboratory of Explosives
of the Polytechnic Institute
of Warsaw.

PRZYPISY.

- 1) M. Konowalow, J. Russ. Chem. Soc. 31, 254 (1899), Ber. 28, 1861 (1895); 2) A. F. Holleman, Rec. 18, 384 (1899); 3) Szorygin i A. Sokołowa, Żurnał obszczej chemii, 62, 673 (1930); 4) P. Szorygin i A. Topcziew, Żurnał obszczej chemii, 65, 549 (1935); 5) A. F. Holleman, Rec. 14, 121 (1895); 6) W. Wislicenus i A. Endres, Ber. 35, 1757 (1902), 7) T. Urbański, Przemysł Chemiczny, 20, 117 (1936); Wiadom. Techn. Uzbrojenia, nr 38 497 (1937); Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 33. 41 (1938).
-

Polska bibliografia chemiczna.

I. Druki objęte rocznikiem IX. Urzędowego Wykazu Druków, wydanych w Rzeczypospolitej Polskiej w roku 1936.

Opracował Jan Wiertelak.

Niejednokrotnie w publikacjach i na zjazdach wyrażano życzenie, by w urzędowym organie Polskiego Towarzystwa Chemicznego ogłaszano systematyczny, możliwie dokładny, spis druków z zakresu chemii i dziedzin bliskich, publikowanych na terenie Rzeczypospolitej Polskiej. Czyniąc zadość uprzejmemu zaproszeniu redaktora „Roczników Chemii“ Pana Profesora T. Miłobędzkiego, podaję poniżej wyciąg druków, objętych tomem IX. Urzędowego Wykazu Druków z roku 1936. Powróciłem aż do tego roku, chcąc aktualne jeszcze dziś druki udostępnić czytelnikom Roczników Chemii. Publikacja następna obejmie rok 1937, zaś następne publikacje ukazywać się będą systematycznie co trzy miesiące, obejmując już nie tylko druki wyszczególnione w Urzędowym Wykazie Druków, ale również w Katalogu Związku Księgarzy R. P., który pisany jest systemem kartkowym na maszynie, przez co informuje o ukazaniu się druku na półce księgarskiej prawie natychmiastowo.

Niewątpliwie sporo publikacyj już jest znanych ogółowi czytelników. Podaję je jeszcze raz dla skompletowania spisu w jednym miejscu. Wyłoniła się pewna trudność przy wyborze druków, które miały być tutaj podane. Posługiwałem się następującym ad hoc przyjętym regulaminem: Odbitki z czasopism, chemikom znanych, nie zostały uwzględnione. Czasopisma te są następujące: Wydawnictwa periodyczne Polskiej Akademii Umiejętności, Roczniki Chemii, Przemysł Chemiczny, Przegląd Chemiczny, Przemysł Naftowy, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, Acta Physica Polonica, Gazeta Cukrownicza, Wiadomości Techniczne Uzbrojenia oraz Roczniki Nauk Rolniczych i Leśnych. Nie uwzględniono również publikacyj z zakresu chemii fizjologicznej, a rzadko tylko z zakresu metalurgii, metaloznawstwa, hutnictwa, górnictwa oraz obrony przeciwgazowej. W I i II publikacji za lata 1936 i 1937 nie ma przy poszczególnych pozycjach ceny druków, a tylko są podane: wydawca, miejsce i rok wydania i liczba stron. Od roku 1938 począwszy w każdej pozycji będzie podawana również cena druku.

Jest jasne, że zestawienie poniższe ma swe braki i nie wszystkich zadowolni. W celu ulepszenia spisów następnych upraszam o nadsyłanie uwag i propozycji pod moim adresem: Poznań, Jasna 14 m. 8.

Na zakończenie spełniam miły obowiązek, dziękując księgarzom Górski i Tetzlaw oraz Św. Wojciecha w Poznaniu za udostępnienie mi katalogów, a p. C. F u r m a n k ó w n i e, stud. U. P., za bezinteresowną pomoc w zestawieniu niniejszego wyciągu.

Poznań, 7 kwietnia 1938 r.

SPIS PRAC.

- ADAMCZEWSKI IGNACY. Ruchliwość i rekombinacja jonów w cieczach dielektrycznych w zależności od lepkości cieczy. Praca referowana na posiedzeniu Wydz. I Akademii Nauk Technicznych w Warszawie, dn. 5. II. 1936 r. Warszawa 1936. Wyd. z zapomogi Akademii Nauk Technicznych. (Druk. Społeczna) s. 112.
- ALBERG M. Cynk, ołów i materiały pochodne. Monografia gospodarcza. Katowice 1936. Sgł. Kasa im. Mianowskiego, Instytut Popierania Nauki w Warszawie. Druk. „Dziedzictwa“ Cieszyn, s. 85, 1 nlb. Wyd. Instytutu Śląskiego.
- BAKER T. THORNE. Królestwo aparatu fotograficznego. Przedmową zaopatrzył sir William Bragg. Przełożyli dr. K. i mgr. W. Narkiewiczowie-Jodko. Warszawa 1936 r. Nakł. „Mathesis Polska“. (Druk. Techniczna). S. XV, 176, tabl. 64. (Narzędzia ludzkiej potęgi, t. 2. — tyt. oryg.: The kingdom of the camera).
- BASIŃSKI A. dr. Ćwiczenia rachunkowe z chemii fizycznej (6 rys. w tekście). Słowo wstępne nap. dr Edward Bekier. Warszawa 1935. Nakł. Komitet Wyd. Podręczników Akadem. Sgł. (i druk.) Kasa im. Mianowskiego. S. 8 nlb., 187, 1 nlb.
- BATTAGLIA A. Górnictwo Śląskie. Z 32 ryc. w tekście. Katowice 1936. Sgł. Kasa im. Mianowskiego, Instytut Popierania Nauki, Warszawa. (Druk. „Dziedzictwa“, Cieszyn). S. 77. Wydawnictwa Instytutu Śląskiego. (Śląsk. Ziemia i Ludzie, 4).
- BECK W. dr. Korozja chemiczna i elektrochemiczna w powłokach obołowionych kabli podziemnych i sposoby jej zwalczania. Warszawa 1935. (Druk. Techniczna). S. I nlb., 9. Odb.: Przegląd Teletechniczny. 1935 nr 12.
- BRAKOWSKI WŁ. prof. Naukowe podstawy nowej technologii lnu względnie konopi. Wilno 1936. Nakł. Tow. Lniarskie w Wilnie. Druk. „Znicz“. S. 80. Badania nad techniką i ekonomiką produkcji surowców włókienniczych w Polsce, zesz. III.
- BUDKA W. Stan badań papiernictwa w Polsce od XV—XVIII w. Warszawa 1936. (Druk. Doświadczalna Pracownia Graficzna Salejańskiej Szkoły Rzemiosł). S. 9. Odb.: Czwarty Zjazd Bibliotekarzy Polskich w Warszawie.
- CHRZĄSZCZ T., SCHILLAK R. Mikroflora masła oraz wapno i soda jako antyseptyki. Poznań 1936. Nakł. Zw. Gospodarczej Spółdz. Mleczarskich w Poznaniu. Druk. Związkowej Spółdzielni Wydaw. S. 19.
- Cięcie mechaniczne za pomocą tlenu. Warszawa 1936. Wyd. Spółka Akcyjna „Perun“. Druk. „Bagatela“. S. 38, 1 nlb. Spółka Akc. „Perun“.
- CZAIŃSKI J. Wanilia. Zbiory, przygotowanie, handel. Warszawa 1936. „Społem“. Zw. Spółdz. Spożywców R. P. (Druk. F. Wyszyński i S-ka). S. 15, 1 nlb. Biblioteczka towaroznawcza „Społem“. nr 7.
- CZETWERTYŃSKI E. inż. Praca laboratorium betonowego kierownictwa budowy zbiornika w Rożnowie. Warszawa 1936. (Druk. Gospodarcza). S. 14, 1, tabl. 1. Odb.: Gospodarka Wodna. 1936 r. nr 3—4.
- DOBROWOLSKI M. dr. Kawa. (Produkcja, handel, spożycie). Warszawa 1936. Nakł. Firma „Pluton“. Druk. Polskie Zakł. Druk.-Introlog. S. 31, 1 nlb. Biblioteczka Wiedzy Prakt., nr 34.
- DYMZA ST. inż. Garbniki roślin drzewiastych. Warszawa 1936. Nakł. „Prasa Leśna“. (Druk. W. Piekarniak). S. 19.
- Elektrometalurgia i Elektrochemia (kwartalnik). Warszawa. R. 1, nr 1/2: 1936 r. (Red. i Adm. :) Chemiczny Instytut Badawczy, Dział Przemysłu Nieorganicznego, Żoliborz, łączności 8. Druk. Techniczna: Czackiego 3/5.
- FELSZ-KARNICKA H. Rozkład cellulozy w glebach kwaśnych. (Przyczynek do charakterystyki mikrobiologicznej gleb Rolniczego Zakładu Doświadczalnego w Sobieszynie). Puławy 1936. Nakł. Państw. Instytutu Naukowego Gosp. Wiejskiego w Puławach. Druk. J. Cotty, Warszawa. S. 48, tabl. 7. Pamiętnik Państw. Instytutu Naukowego Gospodarstwa Wiejskiego w Puławach. 1935 r. t. 16, zesz. I.

- GIERDZIEJEWSKI K. inż. Próby wytapiania żelwa maszynowego na koksie krajowym. Warszawa 1936. Druk. Techniczna. S. 7. Odb.: Przegląd Techniczny. 1936 r. nr 18.
- GRABOWSKI CZ. prof. Praca użytkowa i entalpia. Inż. Jazwińska: Objąsnienia do zadań wstępnych z maszynoznawstwa chemicznego. Warszawa 1936. Wyd. Koło Chemików S. P. W. (Druk. „Bagatela“). S. 1 nlb., 27, 1 nlb.
- GRYZIEWICZ ST. Problem zaopatrzenia surowcowego Polski ze stanowiska interesów obrony państwa. Warszawa 1936. (Druk. Gospodarcza). S. 45.
- HARABASZEWSKI J. Dydaktyka chemii. Warszawa 1936. (Druk. „Renoma“). S. 96, 2 nlb. Odb.: Encyklopedia Wychowania (tomy 2).
- HAUS M. Badania nad smołą drewna bukowego. Warszawa 1936. Nakł. „Prasa Leśna“. (Druk. W. Piekarniak). S. 26, 1 nlb. Odb.: Las Polski. 1935, nr 9—10.
- HERZBERG E. inż. Zarys wiadomości o metalach. Do użytku pracowników przemysłu metalowego. Wyd. 2 uzupełnione. Grudziądz 1936. Druk. J. Bielicka. S. 95, 3 nlb.
- HERMAN WŁ. inż. Test benzolowy Elphicka — nowa metoda wyodrębnienia włosów rdzeniowych w runie owiec. Warszawa 1936. Druk. B. Wierzbicki i S-ka. S. 21, 1 nlb. Odb.: Przegląd Hodowlany. 1936, nr 7.
- HOFBAUER T. F. Z badań nad jadem kobry. Wilno 1936. Tow. Wyd. „Pogoń“. Druk. „Pax“. S. 19. Universitas Wilnensis Batoreana. Facultas Medica. Dissertationes Inaugurales, nr 39.
- HUMMEL B. inż. Spawanie szyn jako czynnik gospodarczy. Doświadczenia ze sposobem alumino-termicznym za granicą i na P. K. P. Pionki 1936. Nakł. Państw. Wytwórnia Prochu w Pionkach, (Druk. „Papierodruk“). Poznań. S. 31, 1 nlb.
- IGNASZEWSKI J. Czechosłowacja jako producent stali. Katowice 1935. (Druk. K. Miarka, Mikołów). S. 26.
- W imię prawdy. Polityka cen żelaza w pierwszym 10-leciu działalności Syndykatu Polskich Hut Żelaznych. Katowice 1935. (Nakł. autor.). (Druk. K. Miarka, Mikołów). S. 62, 2 nlb.
- Polski rynek żelaza w roku 1935. Katowice 1936. (Druk. K. Miarka, Mikołów). S. 20. Odb.: Hutnik. 1936. Zesz. III.
- IHNATOWICZ K. prof. dr. Technologia i towaroznawstwo w szkołach handlowych typu akademickiego. Wykład inauguracyjny wygłosz. dn. 15. XI. 1935 w Wyższej Szkole Handlu Zagranicznego we Lwowie. Lwów 1935. (Nakł. autor. Druk. „Dziennika Polskiego“). S. 16.
- Instrukcja do badań torfowisk do celów opało-przemysłowych. Warszawa 1936. (Druk. Polska). S. 33, 2 nlb. Polski Komitet Energetyczny.
- Instytut im. Nenckiego przy Towarzystwie Naukowym Warszawskim. 1928—1935. Organizacja, działalność, środki. Warszawa 1936. Nakł. Instytut. (Druk. P. Pysz i S-ka). S. 103, 1 nlb., tabl. 7.
- IWASIEWICZ J. Związek Zawodowy Cukrowni b. Królestwa Polskiego, Wołynia, Małopolski i Śląska na tle położenia przemysłu cukrowniczego w latach 1930—1935. Warszawa 1936. (Druk. Techniczna). S. 110, 1 nlb.
- JAKUBOWSKI B. inż. Akumulatory ołowiane i żelazo—niklowe. Instrukcja dla pracowników państw. przedsiębiorstwa „Polska Poczta, Telegraf i Telefon“. Warszawa 1935. Wyd. Państwowa Szkoła Teletechniczna. (Druk. Państwowa). S. V, 83.
- JEANS J. Nowy świat fizyki. Z 7 ilustr. Z oryg. angielskiego przełożył dr A. Dmochowski. Wyd. 2 uzupełnione. Warszawa 1936. Trzaska, Evert i Michalski. Druk. Narodowa, Kraków. S. 3 nlb., 167, 1 nlb., tabl. 3. Biblioteka Wiedzy, t. 3 — tyt. oryg.: The mysterious universe.
- KALINOWSKI K. dr. Wykrywanie trucizn bojowych. Warszawa 1936. Druk. „Siła“. S. 22, 1 nlb. Odb.: Kronika Farmaceutyczna, rok 1936, nr 15—16 i 17.
- KATZ K. inż. Analizy rop polskich. Warszawa 1936. (Druk. S. Grad, Borysław). S. 46, 1 nlb., tabl. I. Karpacki Instytut Geologiczno-Naftowy. Biuletyn nr 25.

- KOSKOWSKI B. Compendium farmaceutyczne z uwzględnieniem Farmakopei Polskiej, 2 wyd. i najnowszych obcych farmakopei. Warszawa 1936. Nakł.: Zw. Zawodowy Farmaceutów Pracowników w Rzplitej Polskiej. Druk. Wzorowa. S. 229.
- Profesor Bronisław Koskowski. 50-lecie pracy naukowo-zawodowej. Warszawa 1935. Nakł. Fr. Herod. (Druk. Wzorowa). S. 71, tabl. 1.
- KOSSOWSKI J. Nafta.... nafta.... nafta.... Z 6 ilustr. Warszawa 1935. Nakł.: Gebethner i Wolff. ((Druk. A. Białobrzęski i S-ka. (Na okł.:) Druk. B. Wiebrzicki i S-ka). S. 78, tabl. 4. Polska i Świat Współczesny. Biblioteka Młodzieży 30). Z cyklu: Po Ziemiach Polskich.).
- KRUSZEWSKI ST. inż. Spirytusowe mieszanki napędowe w Polsce. Warszawa 1936. (Druk. P. Pyz i S-ka). S. 23. Odb.: Źródła energii w Polsce i ich wyzyskanie. Warszawa 1936.
- KRYŃSKI J. dr i IWIŃSKI J. dr. Towaroznawstwo dla gimnazjów kupieckich i szkół handlowych z uwzględnieniem metodyki i dydaktyki nauczania. Klasa 1. Zesz. 3—10. Druk. P. Pyz i S-ka. Warszawa. S. od 37—164.
- Towaroznawstwo dla gimnazjów kupieckich i szkół handlowych. Klasa 2. Towary włókniste, papierowe, skórzane. Futra i pierze. Materiały do pisania, rysowania i malowania. Zeszyt 1—3. Warszawa 1936. Wyd. Zw. Chemików Polskich. Druk. P. Pyz i S-ka. S. 40.
- KRZYSIK F., PIEKARSKI S., PROCHOWNIK S. Badania nad wilgotnością i badania mikroskopowe nad drewnem buków uszkodzonych przez mrozy. Lwów 1935. Nakł. Pols. Tow. Leśne. Druk. Związkowa. S. 16.
- KWIATKOWSKI E. inż. Gospodarstwo Polski na przełomie 1936/37 r. Przemówienie na plenum Sejmu w dn. 1 grudnia 1936 r. Warszawa 1936. Nakł. tyg. „Polska Gospodarcza”. Druk. Techniczna. S. 50. Odb.: Polska Gospodarcza. 1936. Zesz. 49.
- Laboratorium chemiczne. 1. Ogólne zasady bezpieczeństwa pracy. 2. Palniki, aparaty ciśnieniowe i zbiorniki. 3. Przyrządy i naczynia szklane. 4. Przyrządy ochronne i ratownicze. 5. Materiały żrące, parzące i palne. 6. Trujące pary i gazy. 7. Duszące pary i gazy. Warszawa 1936. (Druk. Techniczna). S. 2 nlb.; s. 2 nlb.; s. 3 nlb.; s. 3 nlb.; s. 2 nlb.; s. 3 nlb.; s. 2 nlb.. Wydawnictwo Instytutu Spraw Społecznych. Karta bezpieczeństwa 8—14.
- LEITL FR. kpt. Krajowy przemysł garbarski i obuwiczny w świetle potrzeb wojskowych. Warszawa 1936. Główna Druk. Wojskowa. S. 56, tabl. 2. Załącznik 3 do „Przeglądu Intendenckiego” nr 2 (12).
- LEWICKI M. kpt. Współczesne chemiczne środki zapalające i metody obrony przed nimi. Wyd. 2. Z pięciu szkicami i 16 fotografiami. Warszawa 1936. Wyd. z subwencji Powszechnego Zakł. Ubezpiecz. Wzajem. Nakł. Wyd. Wydawniczy. Zw. Straży Pożarnych R. P. Druk. Lekarska. S. 83, 10 nlb.
- LORKIEWICZ CZ. Materiałoznawstwo dla piekarzy. Cz. I. Wyd. 1. Rok szkolny 1936/37. B. m. w. 1936 r. Wyd. Fr. Raszka, Chojnice. Druk. Państw. Poznań. S. 23. Biblioteka terminatora. Dział zawodowy, t. 2.
- LORKIEWICZ CZ. i SAGAŁO Z. Podręcznik do badań materiałów używanych w piekarstwie. Poznań 1936. Nakł. własny. Druk. Handlu i Przemysłu. S. 51.
- LUDWICZAKÓWNA R. O nowych przekształceniach chinidyny pod wpływem kwasu siarkowego. Praca przedstawiona Radzie Wydziału mat.-prz. U. P. celem uzyskania stopnia dra nauk ścisłych z zakresu chemii. Poznań 1936. Druk. „Concordia”. S. 67, 1 nlb.
- ŁAKOMY L. dr. Najślawniejsza i najskromniejsza kobieta świata (M. Skłodowska-Curie). Warszawa 1935. Wyd. „Rój”. (Druk. B-cia Wójcikiewicz). (Na okł.:) Druk. „Bluszcz”). S. 63, 1 nlb.
- ŁOMNICKI A. prof. Rachunek różniczkowy i całkowy dla potrzeb przyrodników i techników. T. 2: Rachunek całkowy. Kraków 1936. Druk. Uniw. Jagiell., s. 3 nlb., 310. Polska Akademia Umiejętności.
- Rachunek różniczkowy i całkowy dla potrzeb przyrodników i techników. T. 3: Szeregi nieskończone. Równania różniczkowe. Geometria różniczkowa. Kraków 1936. (Druk. Uniw. Jagiell.). S. VI, 216, 1 nlb. Polska Akademia Umiejętności.

- ŁUKASZEWICZ A. Mineralogia. Z 4 tabl. i 187 rys. w tekście. Warszawa 1936. Nakł. Fr. Herod Z zasiłku Tow. Przyjaciół Wydziałów i Oddziałów Farmaceutycznych. (Druk. Wzorowa). S. XI, 1 nlb., 203, 1 nlb., tabl. 4. Biblioteka „Wiadomości Farmaceutycznych“, t. 28.
- MAJEWSKI F. Synteza organicznych związków fosforowych w roślinie. Warszawa 1936. Druk. Społeczna. S. 1 nlb., od 187—229. Odb.: Acta Societatis Botanicorum Poloniae. 1936, vol. 13, nr 3.
- MAŁYSZ FR. Z kraju czarnych diamentów. Popularny zarys dziejów kruszców i żelaza. T. 1: Wiadomości o górnictwie i hutnictwie śląskim z czasów Tacyta i średniowiecza do końca XIX w., z uwzględnieniem starożytnego Wschodu. Mysłowice 1936. Nakł. „Druk. Ludowa“. S. 126 2 nlb.
- MARGASIŃSKI Z. inż., NIEWIADOMSKI ST. inż. Tablice własności fizycznych par H_2O , NH_3 i CO_2 . Warszawa 1935. Wyd. Koło Chemików Stud. Politechniki Warsz. (Druk. „Bagatela“). S. 2 nlb., 9, 1 nlb.
- MATUSZEWSKI T. Zakwasy czystej kultury. Podstawy i zasady stosowania w maślarnictwie. Warszawa 1936. Instytut Przemysłu Fermentacyjnego i Bakteriologii Rolnej przy Muzeum Przemysłu i Rolnictwa w Warszawie. (Druk. E. i K. Koziańscy). S. 26
- Memoriał w sprawie skupu starych używanych butelek przez Państwowy Monopol Spirytusowy Warszawa 1935. Związek Hut Szklanych w Polsce, Zrzeszenie Robotniczych Hut Szkła w Polsce. (Druk. „Royal“). S. 37, errata s. 1 nlb.
- MILLER L. inż. Składniki brudnej wełny owczej. Warszawa 1936. (Druk. P. Pyz i S-ka). S. 40.
- MORCINEK G. Dzieje węgla. Wyd. 4. Okł. Piotrowski. Warszawa 1936. Nakł. Gebethner i Wolff. Drukarnia Bankowa. S. 61, 3 nlb. tabl. 2. Polska i Świat Współczesny.
- MROZIŃSKI W. dr. Badania ścieków na Śląsku z punktu widzenia chemicznego. Warszawa 1936. (Druk. „Zgoda“). S. 5, 1 nlb. Odb.: Pamiętnik X Zjazdu Higienistów Polskich w Katowicach.
- Nasytanie sosnowych słupów teletechnicznych sposobem Rüpinga. Warszawa 1935. Druk. Państw. S. II. Rada Teletechniczna przy Ministrze Pocht i Telegrafów. 1935 r.
- Nasytanie sosnowych słupów teletechnicznych tetazetem. Warszawa 1936. Druk. Państw. S. 15. Rada Teletechniczna przy Ministrze Pocht i Telegrafów. 1935 r.
- NIEWIADOMSKI ST. inż. Maszynoznawstwo chemiczne. (Przykłady przedstawiania za pomocą wykresów entropowych zjawisk zachodzących w maszynach parowych i chłodniczych). Warszawa 1935. Wyd. Koło Chemików Stud. Politechniki Warszawskiej. Odb. Litogr. pisma maszynowego. Wyk. Zrzeszenie Litografów. S. 32. Wyd. bez karty tyt. Na s. 1: Wstęp: „Zjawiska zachodzące”.
- Normalizacja produktów naftowych. (Projekt norm właściwości przetworów naftowych). Lwów 1936. Druk. Piller-Neumann. S. 11.
- OBBER FR. Materiałoznawstwo ogólne. Wyd. I. Rok szkolny 1936/37. B. m. w. 1936 r. Wyd. Fr. Raszka, Chojnice. Druk. Państw. Poznań. S. 35, 1 nlb. Biblioteka Terminatora. Dział zawodowy, t. 1.
- Obwieszczenie Prezesa Urzędu Patentowego Rzeczypospolitej Polskiej z dn. 27 marca 1931 r. o przepisach, obowiązujących przy zgłaszaniu wynalazków, wzorów i znaków towarowych. Warszawa 1936. (Druk. M. Arct). S. 9, 1 nlb. Przedr.: Wiadomości Urzędu Patentowego. 1931, nr 3.
- ORŁOWSKI Z. prof., KOŁOSZYŃSKI E. O katalitycznych własnościach wody mineralnej ze źródła nr 1 (Michalskiego) w Busku Zdroju. Warszawa 1936. (Druk. J. Maj). S. 2 nlb., 30.
- PASZKIEWICZ A. dr. Zagadnienie Wielkopolsko-Pomorsko-Kujawskiego Zagłębia Naftowego (w oświetleniu stwierdzonych faktów ukazania się ropy naftowej na powierzchni tych ziem, wyników wykonanych przez Niemców wierceń, pomiarów geofizycznych i opinii ich geologów). Kcynia 1936. Nakł. autor. Sgł. Księg. Bydgoska N. Gieryna, Bydgoszcz. (Druk. Bydgoska). S. XIII, 105.

- PIASECKI ST. Postępy przemysłu cynkowego na Śląsku za czasów polskich. Z 19 ryc. i 1 mapką. Katowice 1936. Sgł. Kasa im. Mianowskiego — Instytut Popierania Nauki, Warszawa. (Druk. „Dziedzictwa“ Cieszyn). S. 56. Wyd. Instytutu Śląskiego.
- PIERNIKARCZYK J. Historia górnictwa i hutnictwa na Górnym Śląsku. T. 2, zesz. 9 i 10. Druk. Miarka, Mikołów. S. od 257—288, 289—320.
- PŁUSZCZEWSKI S. inż. Literatura polskiego hutnictwa do połowy XIX w. Katowice 1936. Druk. K. Miarka, Mikołów. S. 31, 1 nlb.
- POLKOWSKI B. Światowy handel zagraniczny i udział w nim Polski. Gdynia 1936. Nakł. Izba Przemysłowo-Handlowa w Gdyni. (Druk. B. Szczuka, Wąbrzeźno). S. 14.
- Prace badawcze Huty Baildon. Katowice, sierpień 1936. Nakł. „Huta Pokój“. (Druk. Polska w Warszawie). S. 70, 1 nlb., tabl. 5.
- Prace Centralnego Laboratorium Cukrowniczego w r. 1935. Podał prof. Kazimierz Smoleński. Warszawa 1936. Nakł. Instytut Przemysłu Cukrowniczego w Polsce. (Druk. „Bagatela“). S. 19, 182, 4 nlb.
- Przemysł chemiczny. 1. Kwas siarkowy; 2. chlorowódór. 3. kwas solny; 4. fabrykacja kwasu solnego; a) ogólne zasady bezpieczeństwa w fabrykach kwasu solnego; b) budynki i instalacje; c) metoda Leblanca; d) metoda dwusiarczanowa; e) kondensacja i absorpcja chlorowodoru; rozlewanie kwasu. 5. magazynowanie i transport kwasu siarkowego; 6. szklane balony do cieczy żrących i palnych. Warszawa 1936. Druk. Techniczna. P. s. 2 nlb.; nr 6 s. 3 nlb. Wyd. Instytutu Spraw Społecznych. Karta bezpieczeństwa 23—32.
- Przemysł szklany. Czasopismo Związku Hut Szklanych w Polsce. Warszawa. R. I. nr 1: 5 czerwca 1935. Red. i Administracja: Traugutta 3. Druk. „Royal“: Chmielna 30.
- PRZYBYLSKI M. inż. Sytuacja hutnictwa żelaznego w Polsce. Katowice 1936. (Nakł. czasop. „Hutnik“. Druk. K. Miarka, Mikołów). S. 27, 1 nlb.
- PRZYREMBEL Z. dr. Farfurnie polskie dawne i dzisiejsze. (Materiały do historii polskiej ceramiki). Lwów 1936 (antedat.; 1935). Gubrynowicz i Syn (A. Krawczyński). (Druk. „Bagatela“, Warszawa). S. 107, 1 nlb., tabl. 9.
- RASIMOWICZ T. Szkice o węglu. Warszawa 1936 r. Księg. A. Prabucki i A. Płocha. (Druk. Polska). S. 160, 3 nlb.
- ROŹDZIENSKI W. Officina Ferraria abo huta y warsztat z kuźniami szlachtetnego dzieła żelaznego (1612). Z unikatku biblioteki Kapitulnej w Gnieźnie wyd. wstępem i przypisami zaopatrzył Roman Pollak. Z 9 tabl. Katowice 1936. Sgł. Kasa im. Mianowskiego, Inst. Popierania Nauki. Druk. „Dziedzictwa“, Cieszyn. S. XXV, 113. Biblioteka Pisarzy Śląskich t. 4.
- ROZENCWEIG Z. Len, jego znaczenie gospodarcze i przeróbka. Częstochowa 1936. Druk. F. D. Wilkoszewski. S. 22.
- Rozporządzenie Prezydenta Rzeczypospolitej z dn. 22 marca 1928 r. o ochronie wynalazków, wzorów i znaków towarowych. Warszawa 1935. (Druk. M. Arct). S. 33, 3 nlb.
- RUEBENBAUER H. Ćwiczenia chemiczne w badaniu żywności. Lwów 1936. Wyd. i druk. Księgarnia Polska, B. Połoniecki. S. 55.
- Gumi i żywice. Lwów 1936. Wyd. i druk. Księgarnia Polska, B. Połoniecki. S. 196. Odb.: Czasopismo Tow. Aptekarskiego. 1934 (nr od 2—3—12) 1935, (nr 1—10, 12) 1936, (Nr 1—2).
- RUMPF H. Bomby zapalające. Przyczynek do zagadnienia obrony powietrznej. Tłumaczenie kpt. Mikołaja Tarnowskiego. 64 szkice i 1 rysunek. Warszawa 1936. Nakł. Zarząd Gł. Ligi Obrony Powietrznej i Przeciwgazowej (Druk. Salezj. Szkoła Rzemiosł., Dział Grafiki). S. 2 nlb., 286, tabl. 16. Tyt. oryg.: (Brandbomben. Beitrag zum Luftschutzproblem).

- RZĄDKOWSKI L. dr i SABINIEWICZ S. mgr. Encyklopedia farmaceutyczna. T. I, (z. 1). Poznań 1936. Nakł. (i druk) L. Misiak. S. 128.
- SAFAREWICZ A. prof. dr. Zagadnienie ścieków przemysłowych. Warszawa 1936. Druk. „Zgoda”. S. 2, 1 nlb. Odb.: Pamiętnik 10 Zjazdu Higienistów Polskich w Katowicach.
- SEIDL OLGA. Węgle i drewna z podolskich kurhanów scytyjskich. Lwów 1936. Nakł. Lwowski Tow. Prehistoryczne. (Druk. L. Wiśniewski). S. 16 (s. od 163—178). Odb.: Prace Lwowskiego Tow. Prehistorycznego nr II.
- SIECZKOWSKI F. mgr. Farby i częściej używane artykuły techniczne. Warszawa 1936. (Druk. Obywatelska). S. 142, 2 nlb.
- SKOWROŃSKI A. dr. Polski przemysł winiarski. (Okł.). (Edw. Czarnecki). Poznań 1936 r. Nakł. Księg. W. Górski i G. Tetzlaw. Druk. Katolicka. S. 205.
- SŁAWIŃSKI K. Krótki opis Zakładu Chemii Organicznej U. S. B. Wilno 1936. Druk. „Znicz”. S. 32, 1 nlb., tabl. I.
- Słownik techniczny w czterech językach. Oprac. Inż. Jan Wlekleński, inż. Waclaw Prochnau, inż. Czesław Rajski (i in.). Cz. I. angielski, polski, francuski, niemiecki. Warszawa 1936. Sgł. Księg. Techniczna. (Druk. M. Garasiński). S. 8 nlb., 223, 1 nlb.
- SMOLEŃSKI K. prof. Centralne Laboratorium Cukrownicze w dziesięciolecie 1925—1935 r. Warszawa 1936. Nakł. Instytut Przemysłu Cukrowniczego w Polsce. (Druk. „Bagatela”) S. 17.
- STADTMÜLLER K. prof. i STADTMÜLLER K. inż. Słownik techniczny. Część polsko-niemiecka. Zeszyt 5 do 8. (Ukończono tom 1. A do O). Druk. Kaliska, Kalisz. S. 532. Tom II. P do Z. Zesz. 9 do 12. S. 1 do 248. Wydawnictwo rozpocz. w 1935 r.
- Statystyka przemysłu węglowego w Państwie Polskim za rok 1934. Warszawa 1936. Druk. Polska. S. XXVI, 217. Ministerstwo Przemysłu i Handlu. Departament Górnictwo-Hutniczy. Wydział Górnictwa Węglowego.
- STRUSZYŃSKI M. Analiza jakościowa nieorganiczna i organiczna z uwzględnieniem potrzeb towaroznawstwa. Warszawa 1935. Nakł. Trzaska, Evert i Michalski. (Druk. W. L. Anczyz i S-ka, Kraków). S. 3 nlb., XVIII, 549.
- ŚWIĘTOŚŁAWSKI W. prof. dr. Ebuljometria. Warszawa 1935. Wyd. Kasa im. Mianowskiego, Nakł. autora. (Druk. W. L. Anczyz i S-ka). S. 10, 147.
- ŚWIĘTOŚŁAWSKI WOJCIECH prof. Ebulliometry. Kraków 1936. The Jagell. University Press. S. X. 196.
- SZAWŁOWSKI K. inż. Nowoczesne generatory gazowe. (Referat działu silnikowego Stow. Doz. Kotłów w Poznaniu). Warszawa 1936. Nakł. Stow. Doz. Kotłów w Poznaniu. Druk. „Zgoda”. S. 12. Odb.: Technika Ciepła r. 1936 nr 4—5.
- Szkoło i jego obróbka. Oprac. zgodnie z programem Min. W. R. i O. P. przez zespół nauczycieli zajęć praktycznych Ogniska Metodycznego w Krakowie oraz grupę samodzielną w Równem. 22 rys. w tekście. Kraków 1936. (Sgł. Księgarnia „Nauka i Sztuka” K. Leśniaka. Druk. „Powszechność i Praca”). S. 29, 1 nlb. Biblioteczka zajęć praktycznych zesz. III.
- Tablice alkoholometryczne do wyznaczania mocy spirytusu i ilości alkoholu w spirytusie. Warszawa 1936. Nakł. Ministerstwa Skarbu i Gł. Urząd Miar. (Druk. Państw.). S. 169, errata s. 1 nlb.
- TILGNER D. J. dr. Cechowanie środków spożywczych datą produkcji. Z 4 ryc. Warszawa 1936 (antedat.: 1935). Laboratorium Przemysłu Żywnościowego Inspektoratu Standaryzacyjnego, Związek Izb Przemysłowo-Handlowych R. P. (Druk. Bankowa). S. 31, 1 nlb.
- Zasady produkcji i standaryzacji konserw rybnych. Z 11 ryc. Warszawa 1936. Zw. Izby Przemysłowo-Handlowych R. P., Laboratorium Przemysłu Żywnościowego Inspektoratu Standaryzacyjnego. (Druk. Bankowa). S. 76, 1 nlb.

- WACHHOLZ L. Wróblewski czy Olszewski? Warszawa 1936. Druk. Polska. S. 5. Odb. Przegląd Współczesny. 1936, nr 7 (171).
- WIELUCH D. Popularny wykład opracowany przez Domana Wielucha pt. O węglu. Katowice 1936. Nakł. Stow. Polsk. Inż. Górn. i Hutn. — Koło Śląskie. (Druk. Księg i Druk. Kat.). S. 26. Stowarzyszenie Polskich Inż. Górniczych i Hutniczych.
- WIEWIÓRSKI S. inż. Technologia chemiczna w zakresie perfumerii i kosmetyki. Warszawa 1936. Nakł. Fr. Herod. (Druk. Wzorowa). S. 2 nlb., 242, IX.
- WYCZÓŁKOWSKI W. H. Towaroznawstwo z uwzględnieniem krótkich wiadomości z chemii i fizyki. Warszawa 1937. (Antedat.: 1936). Druk. P. Pyz i S-ka. S. 16.
- ZAWIDZKI JAN prof. Chemia nieorganiczna. Ze 186 rys. Wyd. pośmiertne. Przejrzał i uzupełnił prof. M. Centnerszwer. Z udziałem inż. Łaźniewskiego. T. 2. Warszawa 1936. Druk. Kasy im. Mianowskiego. S. XXIX, 732, 1 nlb.
- Źródła energii w Polsce i ich wyzyskanie. Warszawa 1936 r. (Druk. P. Pyz i S-ka). S. VIII 252, mapy 3.
-

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 całokształtu opracowania opisywanego zagadnienia.

ODPOWIEDZIALNOŚĆ za treść prac ponoszą Autorzy. Za układ tekstu, pisownię i słownictwo odpowiada Redakcja.

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

KOREKTĘ (drugą) prowadzą sami Autorzy, przy czym ponoszą oni kosztą, 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. Robertson, *J. Chem. Soc.* 94, 1241 (1909); A. F. Fourcroy, *Ann. Chim. Phys.* [1] 21, 189 (1797); I. H. Van't Hoff, *Z. Physik. Chem.* 16, 411 (1895); O. Wallach, *F. I. P. o. u. 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

RYСУNKI, 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.

NALEŻNOŚCI od Autorów pracy 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-iej (oprócz okresów feryj).

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

ROCZNIKI CHEMII

(ANNALES SOCIETATIS CHIMICAE POLONORUM)

Vol. 18, N-o 3—4
March—April 1938

Band 18, Heft 3—4
März—April 1938

Tome 18, N-o 3—4
Mars—Avril 1938

CONTENTS:

INHALT:

SOMMAIRE:

B. MÉMOIRES:

Pg

- | | |
|--|-----|
| 9. <i>K. Jablczyński</i> : La vitesse de coagulation des colloïdes | 45 |
| 10. <i>O. Achmatowicz and K. Lindenfeld</i> : The Chlorination of β -Methylnaphtalene . . | 69 |
| 11. <i>O. Achmatowicz and K. Lindenfeld</i> : Über die katalytische Hydrierung der quaternären Ammoniumsalze | 75 |
| 12. <i>O. Achmatowicz and W. Uziębło</i> : Lycopodium Alkaloids. The Alkaloids of <i>Lycopodium Clavatum</i> L. | 88 |
| 13. <i>Z. Rodewald</i> : Über die Entstehung von 3,5-Dijodo-2(4)-oxy-pyridin aus 2-Halogen-derivaten von Pyridin | 96 |
| 14. <i>L. Filipczyk</i> : Über einige Eigenschaften wässriger Natriumxanthogenatlösungen | 103 |
| 15. <i>S. Gawrych</i> : Über die Kristallstruktur des schwarzen basischen Quecksilberchlorids $2\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$ | 107 |
| 16. <i>B. Bobrański</i> : Sur l'action de chlorure de sulfuryle sur l'oxyde de quinoléine . . . | 112 |
| 17. <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 . . . | 117 |
| 18. <i>W. Lampe and J. Świdorski</i> : Synthese des Diferuloyl- α, β -aethans (eines Homologen des Curcumins) | 120 |
| 19. <i>T. Urbański and J. Giedroyc</i> : On the Nitration of Phenyl-nitromethane and on a New Isomeron of Trinitrotoluene | 125 |

C. BIBLIOGRAPHIE

131