10.614 II ex.
P. 162/49

T. 23 (1949) Zeszyt 4

ROCZNIKI CHEMII

(ANNALES SOCIETATIS CHIMICAE POLONORUM)

ORGAN

POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

ZAŁOŻONY PRZEZ

JANA ZAWIDZKIEGO

BIBLIOTEKA POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

KOMITET REDAKCYJNY:

REDAKTORZY POPRZEDNI

T. MIŁOBĘDZKI, W. ŚWIĘTOSŁAWSKI

CZŁONKOWIE:

A. BASIŃSKI, W. BOBROWNICKI, S. GLIXELLI, E. JÓZEFOWICZ, W. LAMPE, M. ŁAŹNIEWSKI, W. STARONKA, E. SYM, J. ŚWIDERSKI, W. TOMASSI, W. TRZEBIATOWSKI, J. ZAWADZKI

Redaktor:
A. DORABIALSKA

Sekretarz Redakcji:
B. BOCHWIC

WARSZAWA 1949

NAKŁADEM POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
Z ZASIŁKU MINISTERSTWA OŚWIATY

TREŚĆ:

Str.

WSPOMNIENIA POŚMIERTNE:

1. *E. Trepka:* Ś. p. inż. Feliks Wiślicki 253

PRACE:

7. *A. Lewandowski:* Analiza porównawcza niektórych mieszanin wodorotlenków żelazowych metodą trawienia i rentgenoskopową . . . 256
8. *W. Hermanowicz:* Badania nad kwasem alantoinowym II 260
9. *W. Zacharewicz:* O działaniu dwutlenku selenu na limonen . . . 301
10. *B. Skowrońska:* Studia syntetyczne w grupie połączeń typu tiazolu . . 313
11. *T. Mazoński:* Dwuaminy siarczku dwufenylowego jako zasady naftolu AS 318

NOTATKI LABORATORYJNE:

1. *A. Lewandowski:* Przyczynek do charakterystyki żelazinu srebra . . 336
2. *W. Wawrzyczek:* Przyczynek do poznania reakcji soli kobaltu z antypiryną 338
3. *E. Coffari* i *A. Ripamonti:* Żywice akrylowe z kwasu mlekowego wytwarzane w Italii 344

Drukarnia Naukowa TNW, Warszawa, Krak. Przedm. 26/28, pod zarządem T. Madrzejewskiego — B-89018

XXII MIĘDZYNARODOWY KONGRES CHEMII PRZEMYSŁOWEJ

odbędzie się w Barcelonie w dniach 23—30 października 1949 r.

Praca prowadzona będzie w 25 Sekcjach następujących:

1. Pracownie analityczne. Obsada i wyposażenie.
2. Instalacje i urządzenia fabryczne. Kontrola i regulacja automatyczna.
3. Wody.
4. Procesy przemysłowe. (Operacje mechaniczne, fizyczne i fizykochemiczne przemysłów chemicznych).
5. Paliwa stałe i gazowe.
6. Paliwa ciekłe.
7. Przeróbka rud; metalurgia: a) żelaza, b) metali nieżelaznych.
8. Materiały budowlane, wapno, cement, beton.
9. Szklarstwo, ceramika.
10. Chemiczny przemysł nieorganiczny, nawozy, ziemie rzadkie, substancje radioaktywne, elektrochemia i różne.
11. Przemysł farmaceutyczny.
12. Półprodukty, barwniki, materiały fotograficzne, wybuchowe.
13. Tłuszcze, mydła. Esencje, perfumy.
14. Farby, lakiery, pigmenty, atramenty.
15. Kauczuki naturalne i sztuczne, masy plastyczne.
16. Celuloza i papier.
17. a) Włókna naturalne i sztuczne.
    b) Bielenie, farbiarstwo, drukowanie i apretura.
18. Żywice, kleje i żelatyny.
19. Przemysł fermentacyjny.
20. Przemysł rolny.
21. Przemysł spożywczy.
22. Przemysł konserwacyjny i chłodnictwo.
23. Naukowa i techniczna organizacja badań i nauczania. Bibliografia i patenty.
24. Organizacja socjalna, prawna, hygiena i bezpieczeństwo pracy.
25. Organizacja handlu, transportu i zagadnienie cła.

Zgłoszenia na Kongres przyjmuje Biuro Towarzystwa Chemii Przemysłowej, 28, rue Saint-Dominique, Paris VII, Société de Chimie Industrielle.

ZAUWAŻONE BŁĘDY.

W zeszycie 5—6 tomu 22 (1948) Roczników Chemii w przemówieniu zjazdowym Prof. Trzebiatowskiego opuszczone zostały nazwiska trzech czołowych przedstawicieli chemii polskiej, zmarłych w czasie wojny:

Ś. p. Prof. E. Bekiera,

Ś. p. Prof. W. Kraszewskiego,

Ś. p. Prof. K. Sławińskiego.

EDMUND TREPKA

Ś. P. INŻ. FELIKS WIŚLICKI

WSPOMNIENIE POŚMIERTNE

NOTICE NÉCROLOGIQUE

Dnia 13 marca 1949 roku zmarł inż. chem. F e l i k s W i ś l i c k i, znany przemysłowiec i działacz społeczny. Zmarł w wieku 82 lat, w Zurychu, z dala od stworzonej przez Siebie i umiłowanej Tomaszowskiej Fabryki Sztucznego Jedwabiu.

Urodzony w Warszawie, po ukończeniu szkoły średniej, W i ś l i c k i pochłonięty zostaje działalnością w tajnej organizacji socjalistycznej. Aresztowany i więziony, musi opuścić kraj. Udaje się do Szwajcarii,

studiuje chemię w politechnice zurychskiej, gdzie uzyskuje w r. 1889 dyplom inżyniera. Przez mistrza swego, prof. G. Lungego, zostaje polecony Chardonnetowi. Zetknięcie ze znakomitym wynalazcą jedwabiu sztucznego przesądziło na całe życie kierunek prac i poczynań Wiślickiego.

Hr. Hilary de Chardonnet uzyskał w r. 1884 pierwsze patenty na przędzę jedwabiu kolodionowego. Uzupełniające patenty z r. 1888 jako istotny postęp wprowadziły denitrację, która pozwala otrzymywać nitki jedwabiu sztucznego miękkie, o pięknym połysku, dające się łatwo farbować. Zademonstrowane w 1889 r. na Wystawie Światowej w Paryżu, włókna kolodionowe uznane zostały za jedną z najdonioślejszych zdobyczy przemysłowych końca XIX wieku. Chardonnet zakłada dwie niewielkie próbne wytwórnie jedwabiu: w Besançon (Francja) oraz w Spreitenbach (Szwajcaria). Feliks Wiślicki, powołany do współdziałania, nader szybko wyróżnia się talentem organizacyjnym i niezwykłą pomysłowością. Kiedy w r. 1895, w Tubize (Belgia), stworzono pierwszą wielką fabrykę jedwabiu kolodionowego, Wiślicki zostaje jej współpracownikiem, a z czasem dyrektorem technicznym.

W r. 1911 przyjeżdża do Polski i podejmuje w Tomaszowie budowę fabryki, opartej o polskie kapitały i belgijskie doświadczenie przemysłowe. Aczkolwiek w owym czasie znane już były miedziankowa i wiskozowa metody wytwarzania jedwabiu sztucznego, Wiślicki zastosował w Tomaszowie system kolodionowy, najlepiej wówczas opanowany technicznie. Pierwsza partia jedwabiu została wyprodukowana w Tomaszowie w maju 1912 r. Wytwórczość szybko wzrasta, ale wojna światowa 1914—1918 przynosi fabryce ruinę i zniszczenie.

W okresie powojennym energia Wiślickiego pokonuje wszystkie trudności: fabryka zostaje odbudowana z pomocą zagranicy. W sierpniu 1920 rozpoczyna się produkcja jedwabiu kolodionowego, a w październiku 1921 jedwabiu wiskozowego. Metoda wiskozowa pozwala do połowy obniżyć koszty produkcji, stopniowo więc jedwab kolodionowy ustępuje z pola i wreszcie w grudniu 1930 r. zostaje całkowicie zaniechany. Wiślicki wkładając całą duszę w rozwój fabryki, inicjuje w r. 1931 produkcję tomofanu, w r. 1932 ciętych włókien sztucznych, w r. 1934 przędzy z włókien ciętych, w r. 1935 siarczku węgla. W r. 1938 powołuje do życia nową placówkę przemysłową, której zadaniem miało być wytwarzanie szlachetnej celulozy do wyrobu jedwabiu sztucznego. W tymże roku, na wniosek Wiślickiego, zapada decyzja stworzenia w Tomaszowie wytwórni kontaktowego kwasu siarkowego oraz bezwodnika kwasu octowego jako wstępnego kroku do podjęcia fabrykacji jedwabiu octanowego. Wybuch wojny w 1939 r. przeszkodził realizacji tych i innych jeszcze planów.

Wiślicki w grudniu 1939 r. wyjeżdża zagranicę; przebywając w Londynie jest doradcą rządu gen. Sikorskiego w zakresie niektórych spraw przemysłowych; po wojnie przenosi się do Szwajcarii.

Fabryka w Tomaszowie była nie tylko jedną z najlepiej w Europie zorganizowanych wytwórni jedwabiu sztucznego, lecz ponadto świeciła przykładem w zakresie urządzeń społecznych: lekarskich, hygienicznych, kulturalno-oświatowych, sportowych, artystycznych itd. Szczególnie wysoko postawiona była opieka nad dziećmi pracowników.

Feliks Wiślicki, jako wynalazca i kierownik nowoczesnej fabryki, miał całkowite zrozumienie doniosłości współpracy nauki z przemysłem. Wyrazem idei tej było znakomicie prowadzone laboratorium badawcze w Tomaszowie i powołanie na stanowiska doradców szeregu uczonych, z prof. L. Marchlewskim na czele. Wiślicki był jednym z założycieli Związku Przemysłu Chemicznego, a przez kilka lat jego prezesem. Był członkiem Pol. Tow. Chemicznego od początku jego istnienia, należąc niejednokrotnie do Zarządu Towarzystwa. W r. 1934 stworzył poważną Fundację Naukową im. Feliksa Wiślickiego, której celem było umożliwienie pracy naukowej młodym adeptom chemii.

Wiślicki, nie posiadając własnych dzieci, był na niedolę dziecięcą szczególnie wrażliwy. Pamiętał więc o opiece nad dzieckiem nie tylko w Tomaszowskiej Fabryce, lecz również w szeregu instytucji społecznych, które popierał i zasilał. Najwybitniejszym dokonaniem na tym polu było założenie w Piasecznie pod Warszawą „Jasnego Domu", zakładu wychowującego sieroty i to wychowującego od chwili przyjęcia w mury „Domu" małego dziecka aż do zapewnienia wychowankowi zakończenia studiów lub samodzielnej pracy. „Jasny Dom" działał przez długie lata, korzystając ze współpracy grona ideowców zwerbowanych przez Wiślickiego.

Działalność przemysłowa, techniczna, społeczna nie wyczerpywały zainteresowań Feliksa Wiślickiego: był ponadto wielkim miłośnikiem i znawcą historii, literatury, muzyki. Był człowiekiem wszechstronnie wykształconym, posiadającym niezwykły urok osobisty i wielkie poczucie koleżeństwa.

Zachowamy trwałą pamięć o tym wybitnym chemiku i szlachetnym człowieku.

Résumé

Dans une note biographique l'auteur décrit le cours des travaux technologiques de F. Wiślicki, ancien directeur de la Fabrique de Soie Artificielle à Tomaszow S. A., membre du Conseil de la Société Chimique de Pologne, defunt le 13 mars 1949 en Suisse.

A. LEWANDOWSKI

ANALIZA PORÓWNAWCZA NIEKTÓRYCH MIESZANIN WODOROTLENKÓW ŻELAZOWYCH METODĄ TRAWIENIA I RENTGENOSKOPOWĄ

THE CHEMICAL- AND X-RAY ANALYSIS OF SOME MIXTURES OF FERRIC HYDROXIDES

(Otrzymano dn. 11. X. 1948).

Mianem wodorotlenków żelazowych obejmuje się całą serię związków chemicznych Fe_2O_3 i H_2O, różniących się między sobą pod rozmaitymi względami. Tworzą one często mieszaniny, których części składowe wykryć można dzięki różnym cechom fizycznym i chemicznym poszczególnych składników. W pierwszym rzędzie zwraca się uwagę na ich barwę i konsystencję, dalej na rozpuszczalność w kwasach, na zdolność tworzenia żelazinu srebra oraz na ich dzielność katalityczną. W wielu przypadkach do identyfikacji składników używane bywają promienie Roentgena a nawet promienie elektronowe. Nie wszędzie jest do dyspozycji aparatura rentgenowska, więc nie od rzeczy będzie wskazanie okoliczności, w których prosta metoda chemiczna da te same a nawet lepsze wyniki, niż kosztowna metoda rentgenoskopowa. Dotyczy to skrajnych przypadków, kiedy jeden ze składników jest w wielkim nadmiarze a zarazem znacznie różni się rozpuszczalnością od dalszych składników.

Jak wiadomo [1]), wodorotlenki żelazowe szeregu „orto" rozpuszczają się łatwo w kwasach, podczas gdy wodorotlenki szeregu „meta" oraz hydrohematyt i tlenki żelazowe odznaczają się wobec kwasów większą odpornością. Na podstawie tych różnic, przy równoczesnym uwzględnieniu barwy nierozpuszczalnego osadu, udaje się wykrycie wielu składników nawet w tych przypadkach, kiedy promienie Roentgena zawodzą. W pracy tej omówione zostaną mieszaniny brunatnych wodorotlenków szeregu „orto" z żółtym α-kwasem żelazawym lub getytem oraz mieszaniny z czerwonym hydrohematytem.

Mieszaninę z getytem — taką, jaką się nieraz przypadkowo w laboratoriach otrzymuje — uzyskałem w ten sposób, że do 100 ml zawiesiny dobrze wymytego orto-wodorotlenku żelazowego [2]) dolewałem w temperaturze pokojowej 7 ml stężonego ługu sodowego. Po wymieszaniu roztwór był 1-normalny w odniesieniu do NaOH. Po 10, 15, wzgl. 20 minutach wlewałem zawiesinę na lejek Büchnera i szybko odsączałem. Sączenie i przemywanie trwało około 4 minut. W toku otrzymywania

produktu wyjściowego a więc czystego orto-wodorotlenku żelazowego a następnie w toku 10 do 20-minutowego poddawania tego związku działaniu ługu oraz wreszcie podczas mycia osadu wytworzyła się mała ilość α-kwasu żelazawego względnie getytu. Odsączony i przemyty preparat suszyłem na powietrzu i następnie w ilości 0,2000 g na 60 minut zadawałem zimnym 32,5-procentowym kwasem azotowym. Po tym czasie osad odsączałem, przemywałem, określałem jego barwę i w końcu prażyłem, oznaczając zawartość tygli jako „Fe_2O_3 nierozpuszczalne". W przesączu oznaczałem „Fe_2O_3 rozpuszczalne". Sumę tych ilości Fe_2O_3 przyjmowałem jako 100% i wobec niej obliczałem procentową zawartość „Fe_2O_3 nierozp."[3]). Dla orientacji dodam, że nierozpuszczalny osad getytu przed prażeniem zawiera około 12% wody, łatwo więc obliczyć jego ilość z ilości „Fe_2O_3 nierozp." i porównać z ogólną ilością wodorotlenków. Liczby, podane w tablicy 1 są średnimi z większej liczby — zresztą zgodnych — pomiarów. Zdjęć promieniami Roentgena dokonywałem metodą proszkową Debye—Scherrera.

Tablica 1.

Wykrywanie getytu wobec orto-wodorotlenków żelazowych.
Detection of Goethite Admixed to Ferric Ortho-hydroxide.

Czas starzenia się orto-wodorotlenku Time of aging of the ortho-hydroxide	Metoda trawienia Dissolving method % Fe_2O_3 nierozp. per cent insoluble Fe_2O_3	Metoda rentgenoskopowa X-Ray pattern Liczba linij getytu
10 minut	11,2	Ledwo dostrzegalne zarysy kilku linij Some scarcely visible lines
15 minut	12,9	Słabe zarysy niektórych linij Some scarcely visible lines
20 minut	—	Zarysy kilku linij A few lines

Jak z tablicy wynika, wykrycie getytu i rentgenoskopowo podobnego do niej α-kwasu żelazawego udaje się o wiele wcześniej metodą trawienia. Dopiero zawartość około 10% getytu (nie „Fe_2O_3 nierozp.") w mieszaninie gwarantuje wykazanie go za pomocą promieni Roentgena. Łatwo się domyśleć, że krótszy, niż 10 minut, okres starzenia się orto-wodorotlenku żelazowego w ługu wykaże tym większe różnice w przydatności obu metod na korzyść metody trawienia.

W podobny sposób łatwiej można wykryć drobne ilości hydrohematytu drogą trawienia niż drogą stosowania promieni Roentgena (hydrohematyt daje linie α-Fe_2O_3). Badane preparaty otrzymywałem w ten sposób, że czysty, wilgotny orto-wodorotlenek żelazowy (z 2,5 g $FeCl_3.6H_2O$) umieszczałem w 200 ml zimnej wody i powstałą zawiesinę podgrzewałem do wrzenia. Od chwili zawrzenia gotowałem ją kilkanaście do kilkudziesięciu minut po czym ją natychmiast sączyłem i umieszczałem na szkiełku zegarkowym celem wysuszenia. Suszenie odbywało się na powietrzu w temperaturze pokojowej. Suchy preparat analizowałem podobnie jak poprzedni.

Ponieważ ilość wody w hydrohematycie jest stosunkowo nieznaczna, przeto bez popełnienia wielkiego błędu można ilość „Fe_2O_3 nierozp." uważać jako równą ilości hydrohematytu w badanej mieszaninie. Z tablicy 2 wynika, że na drodze rentgenoskopowej pierwsze identyfikacje są możli-

Tablica 2.

Wykrywanie hydrohematytu wobec orto-wodorotlenków żelazowych.
Detection of Hydrohematite Admixed to Ferric Ortho-hydroxide.

Czas gotowania orto-wodorotlenku Time of boiling of the ortho-hydroxide	Metoda trawienia Dissolving method % Fe_2O_3 nierozp. per cent insoluble Fe_2O_3	Metoda rengenoskopowa X-Ray pattern Liczba linij α-Fe_2O_3
15 minut	1,1	Dwa ledwo widoczne cienie Two scarcely visible shalows
30 minut	2,7	Kilka słabych zarysów niektórych linij Some scarcely visible lines
60 minut	6,1	Kilka linij A few lines
90 minut	10,4	Kilka wyraźnych linij Some distinct lines

we przy zawartości około 3% hydrohematytu wzgl. tlenku żelazowego w mieszaninie. Porównując obie tablice widzimy, że na drodze rentgenowskiej łatwiej udaje się w mieszaninie wykryć tlenek żelazowy, niż getyt. Trzeba tu jednak zaznaczyć, iż kwas azotowy atakuje nieco hydrohematyt powstały w sposób wyżej podany. Zawartość jego w nietra-

wionym preparacie — poddanym analizie promieniami Roentgena — jest więc nieco wyższa, niż wynika z tablicy 2.

Oznaczenia powyższe wykazują, że metoda trawienia kwasem azotowym w przypadku omawianych i podobnych mieszanin spełnia w zupełności swe zadanie. Jeśli korzystać z tej metody i użyć znaczniejszej ilości (około 0,2000 g) analizowanego preparatu, można wykryć zawartość domieszki — szczególnie getytu — znacznie niższą od minimalnej ilości pozwalającej na wykrycie jej w mieszaninie promieniami Roentgena. W badaniach podobnych mieszanin, jak właśnie opisane, wyniki trawień dostarczają także w prosty sposób danych ilościowych odnośnie składników, co również stawia metodę trawienia nad metodą rentgenowską.

Poznań, Uniwersytet
Zakład Chemii Nieorganicznej

Summary.

The presence of „young" goethite and hydrohematite in mixtures with large quantities of ferric ortho-hydroxide can be detected by means of dissolving the ortho-hydroxide in cold, 32,5% nitric acid (the goethite and hydrohematite being only scarcely soluble). In this way it is possible to prove the presence of the insoluble component in a simpler way and with more certainty than by the X-rays metod. — The mixtures investigated were obtained by short aging of the ortho-hydroxide in NaOH or in boiling water.

PRZYPISY.

1) A. Krause, Z. anorg. u. allg. Chem. **174**, 145 (1928); A. Krause i A. Lewandowski, Z. anorg. u. allg. Chem. **206**, 328 (1932); A. Krause i H. Torno, Z. anorg. u. allg. Chem. **211**, 97 (1933). 2) A. Krause i A. Lewandowski, l. c. 3) A. Krause i H. Torno, l. c.

WITOLD HERMANOWICZ

BADANIA NAD KWASEM ALANTOINOWYM

II. Stałe dysocjacji kwasu alantoinowego w zakresie 0—25° C.

STUDIES ON ALLANTOIC ACID

II. Dissociation Constants of Allantoic Acid within the Range of Temperatures 0—25° C.

(Otrzymano dn. 19. XI. 1948).

CZĘŚĆ I.

W poprzedniej części mojej pracy podałem [15]) na podstawie uzyskanych stałych hydrolizy alantoiny w roztworze alkalicznym, jeden z możliwych przypadków syntezy kwasu alantoinowego. Dalszym etapem zagadnienia było określenie stałych dysocjacji kwasu alantoinowego. Na podstawie wzoru tego kwasu można przypuszczać, że kwas alantoinowy ulega następującej dysocjacji: dwie grupy NH_2 mogą się zachować jako grupy zasadowe odszczepiające jony wodorotlenowe

$$\begin{matrix} NH_2-CO-NH \\ NH_2-CO-NH \end{matrix}\!\!>\!CH-COOH$$

i grupa karboksylowa odszczepiająca jon wodorowy.

Takie przypuszczenie wydaje się słuszne, ponieważ znamy estry kwasu alantoinowego:

$$\begin{matrix} NH_2-CO-NH \\ NH_2-CO-NH \end{matrix}\!\!>\!CH-COOCH_2;$$

$$\begin{matrix} CH_3-NH-CO-NH \\ NH_2-CO-NH \end{matrix}\!\!>\!CH-COOH;$$

dowodzące, że grupy NH_2 mogą wymieniać wodory na rodniki alkilowe, względnie ulegać dysocjacji.

Biorąc pod uwagę badania F e a r o n'-a [8]) nad atakowaniem przez enzymy mocznika i badania W y m a n a [25]) nad zwiększaniem się stałej dielektrycznej roztworów mocznika, można przypuszczać, że kwas alan-

toinowy zawierający dwie grupy mocznikowe może posiadać budowę tzw. oboinaczą obok normalnej, tym bardziej, że jak zaznaczyłem w pierwszej części pracy mocznik poza normalną budową może występować jako jon oboinaczy.

$$NH=C\begin{cases}O^- \\ NH_3^+\end{cases}$$

Problem istnienia jonów oboinaczych został rozwiązany przez B j e r r u m a [1]). Według dawniejszych poglądów aminokwas może istnieć w roztworze wodnym w 3 odmianach:

1) $NH_3^+ - R - COOH$;
2) $NH_2 - R - COOH$;
3) $NH_2 - R\,COO^-$;

Pierwsza forma kationowa istnieje w kwaśnym środowisku, w miarę zwiększania pH ta odmiana przechodzi w punkcie izoelektrycznym w odmianę drugą niezdysocjowaną. Zwiększając dalej pH, forma 2-ga w środowisku alkalicznym stopniowo przechodzi w postać anionową 3-cią. Na podstawie teorii B j e r r u m a aminokwas może istnieć w rozczynach wodnych w 4-ch odmianach:

1) $NH_3^+ - R - COOH$; 2) $NH_3^+ - R - COO^-$;
3) $NH_2 - R - COO^-$; 4) $NH_2 - R - COOH$.

4-ta odmiana istnieje zwykle w różnych ilościach zależnie od charakteru danego związku; np. postać niezdysocjowana w alifatycznych aminokwasach występuje w roztworach w bardzo nieznacznej ilości (około 0,5%), zaś w aromatycznych aminokwasach forma niezdysocjowana przeważa.

W środowisku kwaśnym ($pH=1$) i alkalicznym ($pH=13$) aminokwas występuje w postaci 1 i 3 zgodnie z klasycznymi poglądami. Różnica zachodzi w pobliżu punktu izoelektrycznego i w samym punkcie. W miarę zbliżania się tego punktu zaczyna występować coraz więcej jonów obdarzonych ładunkiem dodatnim i ujemnym, zaś w punkcie izoelektrycznym występują wyłącznie jony naładowane polarnie — oboinacze. Według poglądów dawnych w tym punkcie występowały jony elektryczne obojętne, wobec czego w roztworach wodnych aminokwas nie istnieje jako sól wewnętrzna

$$\begin{array}{l} R-CO \\ | \quad \diagdown \\ NH_3-O \end{array},$$

lecz w postaci $NH_3^+ R - COO^-$, jonu dającego pozory soli wewnętrznej. Sole mogą ulegać hydrolizie zależnie od stałych dysocjacji kwasu i zasady

K_a i K_b i nadawać odpowiedni odczyn roztworowi, a przeto reakcja kwaśna lub alkaliczna wodnego roztworu aminokwasu nie mówi wcale o tym, czy mamy do czynienia z kwasem czy zasadą, lecz tylko o hydrolizie takiej soli. Różnica pomiędzy klasycznym i polarnym ujęciem aminokwasów jaskrawo uwidacznia się przy miareczkowaniu. Jeżeli będziemy dodawali silnej zasady do aminokwasu w roztworze wodnym to:

$$NH_2 - R - COOH + OH^- = NH_2 - R - COO^- + H_2O$$ zaś

według teorii B j e r r u m a mamy:

$$NH_3^+ - R - COO^- + OH^- = NH_2 - R - COO^- + H_2O\,.$$

W pierwszym przypadku miareczkujemy ługiem grupę karboksylową, w drugim grupa karboksylowa nie bierze wcale udziału, przez miareczkowanie raczej zmniejszamy dysocjację gupy NH_3^+.

Podczas miareczkowania kwasem otrzymujemy:

$$NH_2 - R - COOH + H^+ = NH_3^+ - R - COOH$$

według teorii B j e r r u m a

$$NH_3^+ - R - COO^- + H^+ = NH_3^+ - R - COOH.$$

Przez dodanie kwasu powodujemy w pierwszym przypadku zwiększenie dysocjacji grupy NH_2, zaś w drugim grupa NH_2 nie odgrywa żadnej roli, ponieważ H^+ cofa jedynie dysocjację grupy karboksylowej.

W zagadnieniu będącym tematem niniejszej pracy zwróćmy uwagę na zależność jaka zachodzi pomiędzy stałymi dysocjacji klasycznymi K_a i K_b aminokwasów a stałymi, wynikającymi z teorii jonów oboinaczych K_S, K_B.

Oznaczamy: $NH_2 - R - COOH = A$
$NH_3^+ - R - COOH = {}^+A$
$NH_2 - R - COO^- = {}^-A$
$NH_3^+ - R - COO^- = {}^+A^-$.

Stałe dysocjacji według teorii klasycznej są określone:

$$1)\quad K_a = \frac{{}^-A \,.\, {}^+H}{A}; \qquad 2)\quad K_b = \frac{{}^+A \,.\, {}^-OH}{A}.$$

Według teorii jonów oboinaczych będzie:

$$3)\quad K_S = \frac{{}^+A^- \,.\, H^+}{A^+}; \qquad 4)\quad K_B = \frac{{}^+A^- \,.\, {}^-OH}{A^-}.$$

Ponieważ ${}^+A^- = A$ znajdujemy ${}^+A$ z równania (2), podstawiamy do (3) i otrzymujemy:

$$5)\quad K_S = \frac{K_w}{K_b}; \qquad 6)\quad K_B = \frac{K_w}{K_a};$$

gdzie $K_w = H.OH$ — stała dysocjacji wody. Jeżeli K_S i K_B są prawdziwe stałe dysocjacji, to dawne K_a i K_b są stałymi hydrolizy soli tych kwasów, albo zasad. Odwrotnie, mając prawdziwą stałą dysocjacji kwasu albo zasady K z łatwością można znaleźć stałą hydrolizy tych soli

$$K_{\text{hydr.}} = \frac{K_w}{K};$$

Istotnie ,dodając do aminokwasu zasady do połowy zobojętnienia mamy:

$$NH_3^+ - R - COO^- + NaOH \rightarrow NH_3OH - R - COO^- + Na^+$$

$$K = \frac{[NH_3^+ RCOO^-]\,[OH^-]}{[NH_3OHRCOO^-]};\ \text{gdy}\ NH_3^+ RCOO^- = NH_3OHRCOO$$

otrzymujemy:

$$K_B = OH^- = \frac{K_w}{H^+}$$

stałą prawdziwą dyssocjacji, tymczasem według ujęcia dawnego zachodzi tutaj zwykła reakcja zobojętnienia:

$$NH_2R.COOH + Na^+ + OH^- = NH_2R.COO^- + Na^+ + H_2O$$

oznaczając H^+ określaliśmy przeto nie stałą dysocjacji grupy karbonowej, lecz stałą hydrolizy amino-grupy.

B j e r r u m zwrócił uwagę, że prawie wszystkie kwasy karbonowe mają K_a zawarte w granicach 10^{-2} do 10^{-5}; zaś dla większości α — aminokwasów, znalezione K_a znajdują się w granicach $10^{-8} - 10^{-10}$. Wydaje się nieprawdopodobne według B j e r r u m a, by kwasy karbonowe były przeciętnie 10^{-4} razy silniejsze niż aminokwasy.

To samo spostrzegamy dla stałych zasadowych; K_b określająca stałą dysocjacji grupy zasadowej według klasycznej teorii waha się w granicach $10^{-10} - 10^{-12}$ dla α — aminokwasów, zaś K_b dla zasad alifatycznych wynosi przeciętnie 10^{-4}. Zestawiając cyfry dla K_b zasad alifatycznych i α — aminokwasów, widzimy, że według tego ujęcia grupa aminowa w aminokwasach musiałaby być słabsza $10^{-6} - 10^{-8}$ razy. Bjerrum przypuszcza, że jest to mało prawdopodobne. Teoria jonów oboinacznych powyższe różnice niweluje, dając stałe dysocjacji grup kwasowych i zasadowych aminokwasów, zgadzające się co do rzędu wielkości ze stałymi kwasów i zasad szeregu alifatycznego. Na podstawie równań (3, 4) wynika, że K_S jest równe stałej hydrolitycznej, odpowiadającej grupie zasadowej dawnej dysocjacji K_b; K_β jest też równe stałej hydrolitycznej odpowiadającej grupie kwasowej o stałej K_a.

Istotnie, przeliczając wartości otrzymane dawniej K_a i K_b na K_S i K_B dla aminokwasów, otrzymamy wielkości zbliżone do stałych dla związków alifatycznych.

Np. dla glicyny $K_a = 10^{-9,75}$; $K_b = 10^{-11,75}$ w 25°, zaś $K_S = 10^{-2,33}$ i $K_B = 10^{-4,25}$. Biorąc ogólnie, stałe kwasowe aminokwasów są cokolwiek większe (przeciętnie $10^{-1,5} - 10^{-3,5}$) niż kwasów alifatycznych, jednak należy się tego spodziewać wskutek odpychającego działania na jony wodorowe dodatnio naładowanej grupy amonowej, co powiększa K_S.

Mając zamiar określić stałe dysocjacji kwasu alantoinowego, który jak wyżej wspomniałem mógłby posiadać postać oboinaczą, musiałem poczynić badania w tym kierunku. Moim celem nie było stwierdzenie stosunku ilościowego, ewentualnych form, amfijonowej i normalnej w roztworach kwasu alantoinowego, pragnąłem zorientować się jedynie w jakiej postaci kwas alantoinowy występuje. W przypadku występowania jego w postaci amfijonu należałoby to uwzględnić w obliczeniach stałych K. Budowę oboinaczą związków można stwierdzić szeregiem metod a między innymi: drogą elektromiareczkowania w obecności formaliny [12,13]), elektromiareczkowania w różnych temperaturach, przez zmiany własności optycznych, ciepła dysocjacji, zmiany objętości przy wiązaniu H^+ i OH^- i td.

Obecnie badania oparłem na metodzie Harrisa [13,14]) tj. elektromiareczkowaniu w obecności formaliny i elektromiareczkowaniu w różnych temperaturach.

Miareczkowanie aminokwasów wobec formaliny, według Sörensena może odbywać się w środowisku o silnie zaznaczonym odczynie alkalicznym $pH = 9$. Przy tym aldehyd mrówkowy łączy się z grupą NH_2, blokując ją i zwalniając grupę $COOH$ od oddziaływania nań grupy NH_2.

$$HOOC - R - NH_2 + O - CH_2 \rightarrow CH_2 = N - R - COOH + H_2O.$$

Moderowanie przy $pH - 4$ według ujęcia klasycznego uwarunkowane jest aminogrupami, zaś przy $pH - 10$, grupą karbonową. Gdyby w roztworze aminokwasu były wolne grupy NH_2 to formalina powinna reagować już w środowisku kwaśnym lub obojętnym, tymczasem blokowanie grup odbywa się w przeważającej ilości w środowisku silnie alkalicznym. Najprościej, twierdzi Bjerrum jest przyjąć dla aminokwasów formę oboinaczą $NH_3^+ R - COO^-$. Grupy NH_2 powstają w środowisku alkalicznym, gdyż jon oboinaczy przejdzie w anjon $NH_2 - R - COO^-$ w którym grupą NH_2 zostanie związana przez formalinę. Na tej podstawie podaje Harris [13]) metodę umożliwiającą rozpoznanie w jakiej postaci w danym środowisku występuje badany związek. Jeżeli będziemy elektromiareczkować kwas karbonowy w wodzie, drugi raz — z dodatkiem formaliny, to w jednym i w drugim wypadku krzywe elektromiareczkowania będą nakładały się wzajem, ponieważ nie odbywa się żadna reakcja

między kwasem i formaliną. Inaczej rzecz się przedstawia, jeżeli będziemy miareczkowali amoniak lub aminę z formaliną, w tym wypadku tworzą się zasady metylenowe, posiadające mniejszą zasadowość i krzywa miareczkowania z formaliną będzie zsunięta w kierunku zmniejszonej zasadowości w porównaniu do miareczkowania z krzywą w wodzie. To zjawisko daje się również zaobserwować w aminokwasach, względnie w związkach, mających budowę oboinaczą, przy czym wielkość przesunięcia się krzywej zależy od nadmiaru dodanej formaliny. Opierając się na tym, przypuszcza H a r r i s, że te odgałęzienia krzywej, które zsuwają się podczas miareczkowania z formaliną w kierunku zmniejszonej zasadowości, należą do zasadowych grup; ta część krzywej gdzie nie obserwujemy przesunięcia, należy do grup karboksylowych. Idąc dalej, aminokwasy o większej ilości, niż jedna grup zasadowych, wykazują kilka przesunięć. Stwierdzone zostało, że liczba przesunięć odgałęzień krzywej odpowiada liczbie grup zasadowych, nie przesuniętych — karboksylowych, naturalnie o ile krzywa elektromiareczkowania wyraźnie zaznacza przegięciami odpowiednich grup. Np. lizyna posiadająca dwie grupy zasadowe i jedną karboksylową wykazuje dwa odgałęzienia zsunięte, zaś jedno nieruchome.

Przed przystąpieniem do elektromiareczkowania z formaliną, wyznaczyłem dokładnie krzywą miareczkowania kwasu alantoinowego. Do pomiarów w zakresie kwaśnym używałem elektrody wodorowej z przepływającym wodorem w połączeniu z elektrodą kalomelową dokładnie wycechowaną, oraz elektrody chinhydronowej, przy czym wyniki były zgodne. W zakresie alkalicznym zastosowałem elektrodę strzykawkową [18]) ze stojącym pęcherzykiem wodoru, ponieważ przy miareczkowaniu w warunkach podanych wyżej nie mogłem otrzymać stałego potencjału dla elektrody wodorowej.

Do miareczkowania użyłem soli sodowej kwasu alantoinowego, dodając odpowiednio *HCl* lub *NaOH*. Za pomocą serii pomiarów otrzymałem szereg punktów, które wyznaczyły krzywą miareczkowania kwasu alantoinowego. Pomiary przeprowadzono w temperaturze pokojowej.

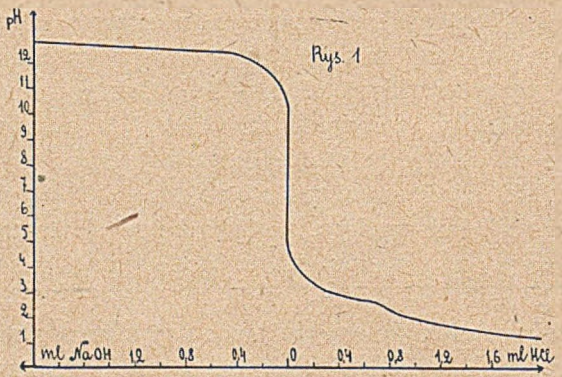
W przebiegu krzywej wyraźnie daje się zauważyć jeden obszar moderowania w granicach pH 2 — 4, należący do jednej z grup charakterystycznych zaś inne obszary mogą rozciągać się albo niżej $pH = 2$, albo wyżej pH — 12 względnie równające się tym wartościom.

Na podstawie wzoru kwas alantoinowy winien posiadać 3 obszary moderowania, uwarunkowane obecnością dwóch grup aminowych i jednej grupy karboksylowej. Na wykresie widzimy tylko jeden wyraźny obszar pomiędzy pH 2—4, zaś dwa pozostałe mogą się mieścić na krzywej niżej niż pH — 2 albo wyżej niż $pH = 12$. Na obu obszarach nie dostrzegamy wyraźnego przegięcia krzywej, co świadczy, że stałe dysocjacji nieznanych grup są bardzo bliskie.

Tablica 1.

Wzięto 7 ml M/10 soli sodowej kwasu alantoinowego.

ml dodanego HCl N/10	pH	ml dodanego NaOH N/10	pH
0,00	6,0	0,00	6,5
1,00	3,8	1,00	11,3
2,00	3,4	2,00	11,8
3,00	3,1	3,00	12,1
4,00	2,9	4,00	12,3
5,00	2,8	5,00	12,4
6,00	2,7	6,00	12,45
6,50	2,65	7,00	12,48
7,00	2,6	8,00	12,5
7,50	2,5	10,00	12,55
8,00	2,3	12,00	12,60
10,00	1,9	14,00	12,65
12,00	1,75	16,00	12,70
14,00	1,6	18,00	12,75



Rys. 1.

Z punktu widzenia teorii jonów oboinaczych musiałem ustalić, jaka grupa miareczkuje się na obszarze $pH = 2—4$. W tym celu wyznaczyłem krzywą miareczkowania kwasu alantoinowego osobno w środowisku kwaśnym i alkalicznym w obecności i bez formaliny. Początkowo próbowałem miareczkować roztwór kwasu alantoinowego z formaliną, stosując elektrodę z przepływającym wodorem w zestawieniu w elektrodę kalomelową. Wyniki jednak były bardzo zmienne, zaś w zakresie alkalicznym potencjał wogóle nie ustalał się. Wobec czego zastosowałem miareczkowanie z elektrodami antymonowymi w zestawieniu różnicowym, jak opisałem w poprzedniej pracy [15]) Miareczkowanie odbywało się w temp. pokojowej. Przy miareczkowaniu używałem formaliny firmy Mercka.

Techniczne miareczkowanie przeprowadzałem w sposób następujący: do 5 ml roztworu alantoinianu sodowego około 0,1 *M* dodawałem 1 *ml* H_2O i miareczkowałem *HCl N*/I, albo *NaOH N*/I — otrzymywałem krzywą miareczkowania w wodzie. Dalej do 5 *ml* roztworu o takim samym stężeniu, jak wyżej dodawałem 1 *ml* formaliny (od 10% — 40%) uprzednio zobojętnionej ługiem sodowym i miareczkowałem *HCl N*/1, albo *NaOH N*/I — w ten sposób otrzymywałem krzywą miareczkowania z formaliną.

Tablica 2.

Miareczkowanie soli sodowej kwasu alantoinowego w wodzie.

L krzywej	ml dodanego HCl N/I	MV	pH	L krzywej	ml dodanego NaOH N/I	MV	pH
	0,00	208	5		0,00	238	5,6
	0,10	148	3,8		0,10	596	11,7
	0,20	124	3,4		0,20	620	12,0
	0,30	112	3,2		0,40	654	12,4
1	0,40	104	3,0	2	0,60	675	12,6
	0,50	88	2,7		0,80	694	12,8
	0,60	72	2,4		—	—	—
	0,80	52	2,0		—	—	—
	0,90	48	1,9		—	—	—

Z wykresu otrzymanego widzimy, że krzywa miareczkowania z formaliną w zakresie alkalicznym przesuwa się w dół w miarę zwiększania się stężenia formaliny, więc na podstawie prac Harrisa[13]) musimy przyjąć, że w tym obszarze miareczkują się grupy NH_2 kwasu alantoinowego —jednak nie jest wykluczone powstawanie tutaj amoniaku z rozpadu kwasu alantoinowego pod wpływem alkalii — wówczas obraz krzywych miareczkowania będzie podobny. Miareczkując kilkakrotnie kwas alantoinowy z formaliną, zawsze otrzymałem zsunięcia w zakresie alkalicznym.

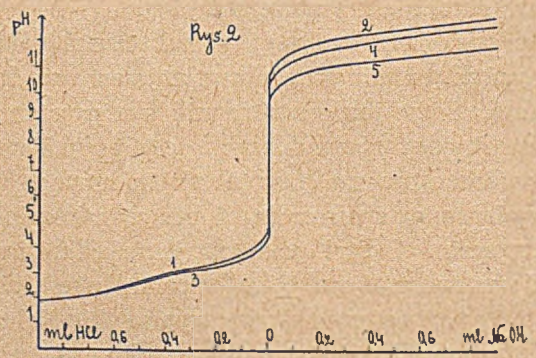
Innych miareczkowań tutaj nie przytaczam, ponieważ są one jedynie tylko powtórzeniem obrazu otrzymanego wyżej.

Śledząc za przebiegiem krzywej w zakresie kwaśnym od $pH = 5$ w dół, można zauważyć jedynie nieznaczne zsuwanie się krzywej miareczkowania z formaliną. Małe przesunięcie nie jest uwarunkowane obecnością grupy aminowej, lecz spowodowane jest poprostu niedokładnością pomiaru. Inne miareczkowania kwasu alantoinowego przeprowadzone z elektrodą chinhydronową z formaliną i bez w zakresie kwaśnym, dają przesunięcia bardzo małe. Opierając się na przesłankach wyżej podanych, przypuszczałem, że w zakresie $pH = 5 - 2$ miareczkuje się grupa *COOH*. Pragnąc, upewnić się co do wniosków, wyciągniętych z miareczkowań, przeprowadzonych z formaliną i bez: postanowiłem zastosować drugą metodę wykrywania formy oboinaczej.

Tablica 3.

Miareczkowanie kwasu alantoinowego w różnych stężeniach formaliny.

	ml dodanego HCl N/1	MV	pH
Stężenie około 2% HCOH 3	0,00	230	5,4
	0,10	132	3,6
	0,20	112	3,2
	0,30	108	3,1
	0,40	140	2,9
	0,50	83	2,6
	0,60	70	2,4
	0,90	46	1,9
	ml dodanego NaOH N/1	MV	pH
Stężenie około 1% HCOH 4	0,00	392	8,5
	0,20	591	11,6
	0,40	620	12,0
	0,60	643	12,3
	0,70	653	12,4
	0,80	552	12,5
	1,00	677	12,6
Stężenie około 6% HCOH 5	0,00	392	8,5
	0,10	518	10,7
	0,20	539	11,0
	0,40	561	11,2
	0,60	580	11,5
	0,70	588	11,6
	0,80	594	11,7
	1,00	606	11,8
	1,20	616	11,9
	1,40	625	12,0



Rys. 2.

Na każdej krzywej miareczkowania możemy znaleźć obszary odpowiadające grupom kwasowym i zasadowym. Dla grupy kwasowej pH uwarunkowane jest równaniem [5,6]).

$$lg\frac{1}{H} = lg\frac{1}{K_a} + lg\frac{\alpha}{1-\alpha}, \quad \text{albo}$$

$$pH = pK_a + lg\frac{\alpha}{1-\alpha}.$$

Dla zasadowych grup odpowiada równanie:

$$lg\frac{1}{H} = lg\frac{K_b}{K_w} + lg\frac{1-\alpha}{\alpha}, \quad \text{albo}$$

$$pH = pK_w - pK_b - lg\frac{\alpha}{1-\alpha}$$ gdzie α oznacza stopień

dysocjacji. W równaniu pierwszym nie ma żadnych wartości, które zmieniałyby się znacznie w zależności od temperatury, — w równaniu drugim występuje pK_w, posiadające duży współczynnik temperaturowy. Miareczkując związek posiadający grupy kwasowe i zasadowe w dwóch różnych temperaturach, otrzymamy przesunięcie się odgałęzienia krzywej tam, gdzie miareczkują się grupy zasadowe, na obszarze miareczkowania się grup kwasowych żadnego zsunięcia krzywej nie będzie [13,2]).

Rozumowanie będzie słuszne o ile wykres zostanie odniesiony do współrzędnych pH. Gdyby wykres zrobić w odniesieniu do pOH, to obraz otrzymalibyśmy odwrotny.

Celem określenia przebiegu krzywych miareczkowania kwasu alantoinowego w różnych temp. miareczkowałem sól sodową tego kwasu, względnie kwas, stosując układ różnicowy z elektrodami antymonowymi w temp. pokojowej i w temp. 3—4°C. Naczyńko z płynem miareczkowanym zanurzałem do wody z lodem i po odpowiednim wyrównaniu temperatur miareczkowałem kw. solnym $N/1$ albo ługiem sodowym $N/1$.

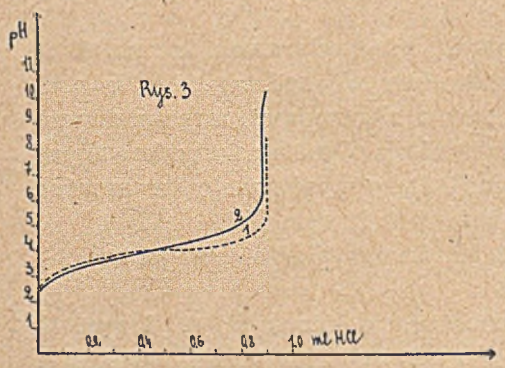
Do miareczkowania wzięto 0,176 gr. kwasu alantoinowego, zawieszonego w 5 ml H_2O (roztwór $M/1$).

Z miareczkowania wynika, że przesunięcie krzywych (1, 2 rys. 3) w temperaturze niższej w zakresie pH 2—5 jest nieznaczne, występuje różnica większa w pobliżu punktu równoważnikowego zobojętnienia spowodowane prawdopodobnie tym, że część kwasu alantoinowego przylepiła się do ścianek naczyńka względnie mieszadełka, wobec czego nie całkowita ilość wprowadzonego kwasu została zmiareczkowana (kwas alantoinowy trudno rozpuszcza się w wodzie). O ile przesunąć obie krzywe do punktu równoważnikowego, to one będą prawie się pokrywały, co wskazuje, że na tym obszarze miareczkują się grupy $COOH$.

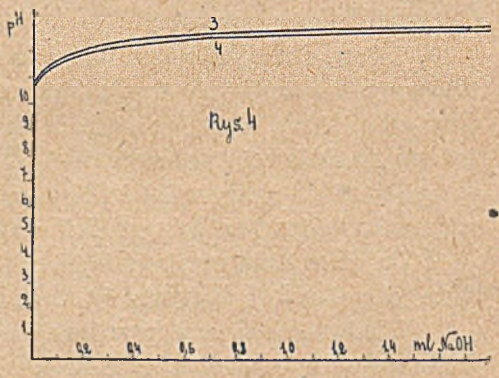
Tablica 4.

Miareczkowanie kwasu alantoinowego w temp. 18,5° i 3-4°C.

L krzywej	ml dodanego NaOH N/1	MV	pH	L krzywej	ml dodanego NaOH N/1	MV	pH
	0,00	81	2,5		0,00	72	2,4
	0,10	119	3,3		0,10	112	3,1
	0,20	135	3,6		0,20	129	3,5
	0,30	145	3,8		0,30	148	3,8
temp.	0,36	149	3,85	temp.	0,40	158	4,0
18,5°	0,40	155	4,00	3—4°	0,50	164	4,15
1	0,50	159	4,1	2	0,60	176	4,4
	0,60	164	4,15		0,70	190	4,7
	0,70	167	4,2		0,80	222	5,2
	0,80	179	4,4		0,90	489	10,3
	0,90	384	8,4		—	—	—
	0,00	384	8,4		0,00	489	10,3
	0,10	601	11,7		0,05	561	11,2
temp.	0,20	634	12,1	temp.	0,10	590	11,6
18,5°	0,30	659	12,4	3—4°	0,20	620	12,0
	0,40	666	12,5		0,30	636	12,15
3	0,50	680	12,6	4	0,60	666	12,55
	0,60	690	12,7		0,90	687	12,75
	0,80	701	12,8		1,00	697	12,8
	1,10	718	13,0		1,60	715	12,95



Rys. 3.



Rys. 4.

W zakresie alkalicznym od pH 12—13 (krzywe 3, 4 rys. 4) przesunięcia również nie są znaczne, co wskazuje, że wpływ grup NH_2 na tym obszarze o ile zachodzi, jest minimalny. Przesunięcie z formaliną było znacznie większe, co może wskazywać nie tylko na miareczkowania grup aminowych, lecz także na rozpad kwasu alantoinowego na amoniak.

Następnie pomiary przeprowadziłem z solą sodową kwasu alantoinowego 5 ml roztworu soli sodowej 0,1 *M*, miareczkowałem *NaOH* i *HCl* *N*/1, stosując układ różnicowy elektrod antymonowych w temperaturze 19° i 5°C.

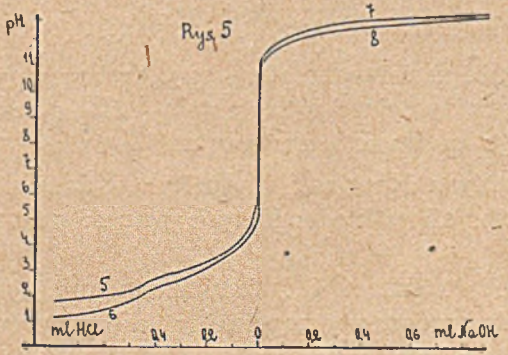
Krzywe 5, 6, 7, 8, przedstawiają przebieg tych miareczkowań.

Tablica 5.

Miareczkowanie soli sodowej kwasu alantoinowego w temp. 19 i 5°C.

L	ml dodanego HCl N/1	MV	pH	L	ml dodanego HCl N/1	MV	pH
	0,00	479	10,8		0,00	462	10,5
	0,05	132	4,5		0,05	118	4,2
	0,10	101	3,9		0,10	88	3,65
	0,20	76	3,4		0,20	59	3,1
temp.	0,30	53	3,0	temp.	0,30	58	2,7
19°	0,40	37	2,7	2,5°	0.40	15	2,3
	0,50	18	2,3		0,50	— 8	1,9
5	0,60	12	2,0	6	0,60	—28	1,5
	0,80	—10	1,6		0,70	—40	1,25
	1,50	—15	1,1		0,80	—46	1,2
	—	—	—		1,00	—50	1,1
	—	—	—		1,50	—53	1,05

L	ml dodanego NaOH N/1	MV	pH	L	ml dodanego NaOH N/1	MV	pH
	0,00	479	10,8		0,00	462	10,5
	0,05	548	11,7		0,10	562	11,9
temp.	0,10	584	12,2	temp.	0,20	585	12,2
19°	0,20	614	12,5	5°	0,30	598	12,4
	0,30	637	12,7		0,40	614	12,5
7	0,50	660	12,9	8	0,50	623	12,6
	0,60	668	13,0		0,60	633	12,7
	1,00	685	13,1		1,00	657	12,9
	1,50	697	13,2		1,50	673	13,0



Rys. 5.

Badając przebieg miareczkowania soli w różnych temperaturach, w zakresie alkalicznym widzimy, że zsunięcie się krzywej o temperaturze niższej jest stosunkowo nieznaczne, co pozwala przypuszczać zgodnie z poprzednimi doświadczeniami, że grupy aminowe w tym zakresie biorą bardzo nieznaczny udział w reakcji, tj. o ile grupa NH_2 występuje w postaci NH_3^+, to w minimalnych ilościach w stosunku do grupy aminowej niezdysocjowanej.

Natomiast w zakresie kwaśnym obserwujemy nieznaczne przesunięcie krzywej o temperaturze niższej, które w miarę zakwaszenia miareczkowanego roztworu coraz bardziej wzrasta. W tym przypadku mogą zajść dwie przyczyn rozsuwania się krzywych, 1) rozpad kwasu alantoinowego do amoniaku (co jest bardzo prawdopodobne), albo 2) miareczkowanie się grup NH_2.

Ponieważ zbadanie nasuwających zagadnień przekraczało temat mojej pracy, przeto zatrzymałem się na stwierdzeniu, że zmiany zachodzące w kwasie alantoinowym podczas miareczkowania w zakresie pH 2—4 należy przypisać grupie $COOH$.

Wobec stwierdzenia, że grupa karboksylowa kwasu alantoinowego miareczkuje się w granicach $pH = 2—4$, i istnienia w zakresie alkalicznym grup NH_2 nie zaś NH_3^+ musiałem przyjąć, że kwas alantoinowy posiada wzór normalny.

$$\begin{matrix} NH_2 - CO - NH \\ NH_2 - CO - NH \end{matrix} \!\!>\!\! CH - COOH$$ nie zaś oboinaczy.

Moje badania nad mocznikiem (miareczkowanie w różnych temperaturach) dały wynik w sensie przyjęcia wzoru mocznika w postaci amidowej, a nie oboinaczej.

Nie przeczę, że kwas alantoinowy, albo mocznik nie mogą istnieć w postaci jonów oboinaczych, jednak jeśli istnieją, to według mnie w nieznacznej ilości, przeważającą część stanowi forma zwykła.

CZĘŚĆ II.

Po wyjaśnieniu zachowania się grupy karboksylowej, przystąpiłem do oznaczania stałych dysocjacji w zakresie 0—25°C, a następnie obliczyłem ciepła jonizacji tego kwasu ze wzoru van't H o f f a.

Oznaczenie stałych dysocjacji dokonałem na drodze potencjometrycznej tj. przez pomiar sił elektrobodźczych w tym celu skonstruowanych ogniw.

Stałe można było oznaczyć dwiema metodami, 1) przez sprzężenie w ogniwo elektrody wodorowej napełnionej badanym roztworem z elek-

trodą pomocniczą, 2) zestawienie ogniwa, bez potencjału dyfuzji za pomocą elektrod srebrnej i wodorowej [10, 12, 16]).

Pierwsza metoda jest prostsza, jednak nie zupełnie dokładna, ponieważ przy mierzeniu siły elektrobodźczej zestawionego ogniwa wchodzi w grę nieznany potencjał dyfuzji, powstający na granicy zetknięcia się dwóch płynów — który może osiągnąć według S c a t c h a r d a [21]) przy roztworach *KCl* i *HCl* od 0,01 do 3,5 *MV*.

Celem wyeliminowania nieznanego czynnika, badania przeprowadziłem metodą drugą, zachowując oznaczenia według metody pierwszej jedynie tylko dla temperatury 25°, celem określenia *paH* badanego roztworu i porównania otrzymanych uzyskanych wyników na dwóch drogach.

Pośród stałych termodynamicznych dysocjacji rozróżnia S i m m s [23]) trojakiego rodzaju: G stałe dysocjacji z miareczkowania (titration constant) otrzymane na drodze miareczkowania, *K'* pozorne stałe — bez względnienia spółczynników aktywności i *K* prawdziwe stałe, w których na podstawie teorii D e b y e'a i H ü c k l'a uwzględniono spółczynniki aktywności.

Bliższe dane o różnicy pomiędzy *G*, *K'* i *K* i oznaczeniu stałych dysocjacji podają M u r a l t [19]), G r e e n s t e i n [9]), S c h m i d t [22]) i inni badacze [3, 7, 24]).

W obecnych badaniach oznaczałem dysocjacji prawdziwą stałą *K* grupy *COOH*.

Do określenia *K* przy pomocy elektrody wodorowej zestawiałem ogniwo o następującym schemacie:

$$\begin{array}{c|c|c|c|c} Pt \\ H_2 & \text{Badany roztwór} \\ & AlNa + HCl & \begin{matrix} KCl \\ \text{nas.} \end{matrix} & Hg_2Cl_2 & Hg \end{array}$$

mierzyłem siłę elektrobodźczą i obliczałem *K* przyjmując, że potencjał *KCl* nas. | *HCl* + *NaAl* jest równy *O*, przy tym świadomie popełniłem błąd ze względu na ułatwienie obliczeń.

Dla wyprowadzenia wzoru na *K* przyjąłem następujące skróty:

NaAl — sól sodowa kwasu alantoinowego.
HAl — kwas alantoinowy.
Al⁻ — reszta kwasu alantoinowego.
H+ — jon wodorowy.
m — stężenia.
m_{H+} — stężenie jonów wodorowych.
a — aktywność.
a_{H+} — aktywność jonów wodorowych.
γ — spółczynnik aktywności.
γ_{H+} — spółczynnik aktywności jonów wodorowych.

$pH = -lg\, m_{H+}$.
$paH = -lg\, a_{H+}$.
K_a — prawdziwa stała dysocjacji.
K'_a — pozorna stała dysocjacji.
$pKa = -lg\, Ka$.
$pK'a = -lg\, K'a$.
μ — siła jonowa. (strenght jonic).

Kwas alantoinowy ulega dysocjacji według wzoru:

1. $HAl \rightleftarrows H^+ + Al^-$;

stąd:

2. $K'a = \frac{[H^+] \cdot [Al^-]}{[HAl]}$;

3. $pK'a = pH + lg \frac{m_{HAl}}{m_{Al-}}$ zakładając w przybliżeniu,

że $paH = pH$, mamy:

4. $pK'a = paH + lg \frac{m_{HAl}}{m_{Al-}}$

K prawdziwe wyraża się:

5. $K_a = \frac{a_{H+} \cdot a_{Al-}}{a_{HAl}}$; albo

6. $K_a = \frac{m_{H+} \cdot m_{Al-} \cdot \gamma_{H+} \cdot \gamma_{Al-}}{m_{HAl} \cdot \gamma_{HAl}}$

dla kwasu niezdysocjowanego możemy przyjąć p/g Randalla [20]), że $a_{HAl} = m_{HAl} = \gamma_{HAl} \cdot m_{HAl}$, czyli $\gamma_{HAl} = 1$.

Podstawiając do 6 otrzymujemy:

7. $K_a = \frac{m_{H+} \cdot m_{Al-}}{m_{HAl}} \gamma_{H+} \cdot \gamma_{Al-}$

wprowadzając znakowanie Sörensena mamy:

8. $pKa = paH + lg \frac{m_{HAl}}{m_{Al-}} - lg\, \gamma_{Al-}$ na podstawie tego

równania możemy obliczyć pKa. paH obliczamy ze znalezionej siły elektromotorycznej E zestawionego ogniwa.

9. $paH = \frac{E - \text{elektr. kalomel.}}{0{,}0591}$ w temp. 25° C.

Następnie obliczamy m_{Al-} i m_{HAl} w roztworze mamy znane stężenie $NaAl$ i HCl;

10. $m_{NaAl} = m_{Al-} + m_{HAl}$

na podstawie prawa elektroobojętności mamy:

11. $m_{H+} + m_{Na+} = m_{Al-} + m_{Cl-} + m_{OH-}$

stężenie m_{OH-} w roztworze kwaśnym możemy zaniedbać jako wartość znikomo małą, wobec czego otrzymujemy:

12. $m_{H+} + m_{Na+} = m_{Al-} + m_{Cl-}$

ze wzoru 10-go mamy:

13. $m_{Al-} = m_{NaAl} - m_{HAl}$

ze wzoru 12-go wypada:

14. $m_{Al-} = m_{H+} - m_{Na+} - m_{Cl-}$, ponieważ:

15. $m_{NaAl} = m_{Na+}$ jako całkowicie zdysocjowana sól.

16. $m_{HCl} = m_{Cl-}$ podstawiając do 14-go, mamy:

17. $m_{Al-} = m_{H+} - m_{NaAl} - m_{HCl}$ podstawiając do 13-go

18. $m_{HAl} = m_{HCl} - m_{H+}$, dalej obliczamy m_{H+};

19. $paH = -lg\, a_{H+} = -lg\, \gamma_{H+} \cdot m_{H+}$;

20. $lg\, m_{H+} = -paH - lg\, \gamma_{H+}$.

Na podstawie teorii D e b y e'a i H ü c k e l'a spółczynnik aktywności możemy wyrazić za pomocą wzoru skróconego [18]).

21. $$-lg\, \gamma = \frac{A z^2 \sqrt{\mu}}{1 + a\sqrt{\mu}},$$

gdzie z — oznacza wartościowość jonu, A — stałą, μ — siłę jonową, a — wartość proporcjonalną do promienia pozornego jonu.

Wzór jest słuszny dla stężenia roztworów mniejszych albo równych 0,1 M, przy stężeniach wyższych można stosować wzór empiryczny:

$$-lg\, \gamma = 0{,}196\sqrt{C} - 0{,}166\, C - 0{,}003, \quad \text{gdzie} \quad C < 1{,}5\, M.$$

Przy czym, kiedy $z = 1$, $A = 0{,}5$, wzór przyjmuje postać prostszą:

22. $$-lg\, \gamma = 0{,}5\sqrt{\mu}$$

23. $$\mu = \frac{\Sigma m_i z_i^2}{2}$$ (siła jonowa — strenght ionic)

wprowadzone przez I. L e w i s'a i R a n d a l l'a [18]), gdzie:

Σ — oznacza sumę wszystkich iloczynów $m_i z_i^2$;

z_i — wartościowość jonu gatunku i

m_i — stężenie molarne jonu gatunku i;

dla $z = 1$, tj. dla jonów jednowartościowych

24. $$\mu = \frac{\Sigma m_i}{2};$$

podstawiając do 20-go, otrzymamy:

25. $lg\, m_{H+} = -paH - 0{,}5\sqrt{\mu}$.

Przyjmując, że $-lg\,\gamma_{H+} = -lg\,\gamma_{Al-}$, podstawiamy do 8-go, otrzymane wartości ze wzorców 17 i 18. Zakładając, że $lg\,\gamma_{H+} = lg\,\gamma_{Al-}$ popełniam świadomie nieścisłość, która nie jest jednak zbyt duża.

26. $$pKa = paH + lg\frac{m_{HCl} - m_{H+}}{m_{NaAl} + m_{H} - m_{HCl}} + 0{,}5\sqrt{\mu}$$

albo podstawiając z 4-go:

27. $pKa = pK'a + 0{,}5\sqrt{\mu}$.

W wykonanych pomiarach pKa nie zupełnie było stałe, musiałem dlatego wprowadzić empiryczny współczynnik β do $-lg\,\gamma$ [1, 11]).

28. $-lg\,\gamma = 0{,}5\sqrt{\mu} - \beta\mu$

podstawiając do 8-go będziemy mieli:

29. $pKa = pK'a - 0{,}5\sqrt{\mu} - \beta\mu$

spółczynnik β zmienia pKa na prostą równoległą do osi X, o ile wykreślimy w osiach współrzędnych zależność pomiędzy μ a pKa.

Jak wzmiankowałem wyżej, otrzymano pKa dla kwasu alantoinowego w 25°C za pomocą przytoczonej metody może nieco odchylać się od wartości prawdziwej K z powodu nie uwzględnienia potencjału dyfuzji i przyjęcia równych wartości dla spółczynników aktywności jonów wodorowych i reszt kwasowych. Celem wyeliminowania nie dającego się określić potencjału dyfuzji i poszczególnych współczynników aktywności wykonałem oznaczenia pKa w różnych temp. za pomocą metody, w której potencjał dyfuzyjny zostaje całkowicie usunięty, jak również spółczynniki aktywności dają się wyłączyć.

Pomiary te polegały na określaniu siły elektrobodźczej skonstruowanych odpowiednio ogniw w danej temp. według schematu.

$$Ag \,\Big|\, AgCl \,\Big|\, \begin{matrix} \text{badany} \\ NaAl + HCl \end{matrix} \,\Big|\, \begin{matrix} Pt \\ H_2 \end{matrix}$$
$$e_0' \qquad\qquad e_0''$$

tego rodzaju zestawienie, gdzie elektrody 1 i 2 rodzaju zanurzone są do badanego płynu, pozwala otrzymać ogniwo bez potencjału dyfuzyjnego.

E określa się różnicą skoków potencjałów:

$$e_1 = e_0' - \frac{RT}{F} ln\, a_{Cl-}$$

$$e_2 = -e_0'' + \frac{RT}{F} ln\, a_{H+}$$

gdzie „e_0" są potencjały normalne

$$E = e_0' - e_0'' = \frac{RT}{F} \ln a_{H+} a_{Cl-}$$

zamieniając ln na lg i aktywności przez $m\gamma$. otrzymamy:

1. $$E = E_0 - 2{,}3026 \frac{RT}{F} lg\, m_{H+} m_{Cl-} \cdot \gamma_{H+} \gamma_{Cl-}$$

$E_0 = e_0' - e_0''$ jest potencjałem normalnym HCl, tj. o aktywności równej 1.

2. prawdziwa stała $$K = \frac{a_{H+} \cdot a_{Al-}}{a_{HAl}} = \frac{m_{H+} \cdot m_{Al-} \gamma_{H+} \cdot \gamma_{Al-}}{m_{HAl} \cdot \gamma_{HAl}}$$

po zlogarytmowaniu i przekształceniu mamy

3. $$lg \frac{\gamma_{H+} \gamma_{Al-}}{\gamma_{HAl}} - lg\, Ka = - lg\, m_{H+} - lg \frac{m_{Al-}}{m_{HAl}}$$

prawą część równania z łatwością można obliczyć, ponieważ wszystkie wartości są znane; w lewej części występuje poszukiwany $lg\, Ka$ i nieznany lg z ilorazem współczynników aktywności; rozważmy wyrażenie $- lg\, \gamma$

4. $$- lg\, \gamma = Az^2 \sqrt{\mu} \frac{1}{1 - a\sqrt{\mu}}.$$

Rozkładając na szereg otrzymamy:

5. $$- lg\, \gamma = Az^2 \sqrt{\mu} (1 - a\, \mu^{1/2} + a^2 \mu - a^3 \mu^{3/2} + a^4 \mu^2 \ldots)$$
$$= Az^2 \sqrt{\mu} - Az^2 a (-1 + a\, \mu^{1/2} - a^2 \mu + a^3 \mu^{3/2} \ldots)$$ oznaczamy

6. $Aaz^2 \mu (-1 + a\, \mu^{1/2} - a^2 \mu \ldots) = \pm \beta \mu$ gdzie β jest skomplikowaną funkcją od μ

7. $- lg\, \gamma = Az^2 \sqrt{\mu} \pm \beta_0 \mu$ dla $z = 1$,

tj. dla jonów jednowartościowych, wyrażenie przyjmuje postać

8. $$- lg\, \gamma = A\sqrt{\mu} \pm \beta_0 \mu$$

wyrażamy $lg \frac{\gamma_{H+} \gamma_{Al-}}{\gamma_{HAl}}$ za pomocą równania 8

9. $$lg \frac{\gamma_{H+} \gamma_{Al-}}{\gamma_{HAl}} = - A\sqrt{\mu} \pm \beta_{H+} \mu - A\sqrt{\mu} \pm \beta_{Al-} \mu + A\sqrt{\mu} \pm \beta_{HAl} \mu$$

10. $$lg \frac{\gamma_{H+} \gamma_{Al-}}{\gamma_{HAl}} = - A\sqrt{\mu}$$

oznaczając prawą stronę przez $\pm \beta \mu$ mamy

11. $lg\frac{\gamma_{H+}\gamma_{Al-}}{\gamma_{HAl}} = \pm\beta\mu.$

Z pewnym przybliżeniem spółczynnik aktywności można wyrazić:

$$-lg\,\gamma = -A\sqrt{\mu} \quad \text{(wzór 22) stąd}$$

12. $lg\,\gamma_{H+}\gamma_{Cl-} = -2A\sqrt{\mu}$, poszukujemy m_{H+}, do równania 1 podstawiając równanie 12 otrzymamy:

13. $E = E_0 - 2{,}3026\frac{RT}{F}(lg\,m_{H+}\,m_{Cl-} - 2A\sqrt{\mu})$, stąd

14. $\frac{-(E-E_0)F}{2{,}3026\,RT} - lg\,m_{Cl-} + 2A\sqrt{\mu} = lg\,m_{H+} = \varphi$

15. $m_{H+} = 10^{\varphi}$; podstawiając do 3-go

16. $-lg\,Ka \pm \beta\mu = \frac{(E-E_0)F}{RT} + lg\,m_{Cl-} - 2A\sqrt{\mu} - lg\frac{m_{Al-}}{m_{HAl}}$

17. $-lg\,Ka \pm \beta\mu = \frac{(E-E_0)F}{2{,}303\,RT} + lg\,m_{Cl-} - 2A\sqrt{\mu} + lg\frac{m_{HCl-}\,m_{H+}}{m_{Na\,Al-}\,m_{HCl+}\,m_{H+}}$

18. $-lg\,Ka \pm \beta\mu = Y$ gdzie prawą stronę równania 17-go oznaczono przez Y.

19. $pKa \pm \beta\mu = Y.$

Jeżeli potencjał normalny E_0, HCl jest znany dla różnych temperatur to z łatwością można obliczyć Y. Prawa strona równania 19 jest określona, ponieważ wchodzą do niej wszystkie wartości znane, zaś lewa strona składa się z poszukiwanego pKa i skomplikowanej funkcji.

Gdy rozcieńczamy roztwory, μ zmniejsza się i dąży do 0 a przeto funkcja Y zbliża się do pKa; zatem przy $\mu = 0$, $Y = pKa$. Odkładając na osi odciętych wartości μ, na osi rzędnych Y i łącząc wyznaczone punkty otrzymujemy linię, która zbliża się do prostej, szczególnie wyraźnie przy dużych rozcieńczeniach. Na drodze interpolacji geometrycznej, można dojść do $\mu = 0$, wówczas prosta, wyznaczona przez wartości Y przetnie oś rzędnych, wyznaczając pKa.

Technika pomiarów

Do pomiarów używałem kwasu alantoinowego i alantoinianu sodowego, przygotowanego podług metody podanej poprzednio [15]).

Pomiary wykonano tylko z takimi preparatami, w których zawartość azotu odchylała się najwyżej o 0,5% w stosunku do azotu obliczonego teoretycznie.

Do pomiarów używałem przeważnie soli sodowych, ponieważ one były bardziej czyste, niż kwas alantoinowy.

Wodę używałem wolną od CO_2 i związków organicznych, którą otrzymałem przez szereg destylacji z dodatkiem H_3PO_4, $Ba(OH)_2$, $KMnO_4$, wreszcie destylowałem pod zmniejszonym ciśnieniem w atmosferze azotu. Przewodnictwo właściwe wody było rzędu 10^{-6}.

Kwas solny $N/10$ był nastawiony wagowo przez wytrącenie $AgCl$. $NaOH$ wolny od węglanów otrzymywałem z metalicznego sodu, przez pozostawienie go w eksykatorze, z roztworem $Ba(OH)_2$, gdzie stopniowo z parą wodną zamieniał się na $NaOH$. Otrzymany roztwór $NaOH$ $N/10$ był nastawiony na HCl wobec metyloranżu i fenolftaleiny, przy czym różnice w miareczkowaniu z tymi wskaźnikami były przy 20 ml $NaOH$ około 0,05 ml HCl $N/10$.

Do mierzenia sił elektrobodźczych stosowałem metodę kompensacyjną. Aparatura składała się z galwanometru strunowego (Edelmana) i mostka obrotowego o długości drutu około 3,5 m. Spad potencjału na mostku sprawdzano, przy każdorazowej serii pomiarów za pomocą ogniwa wzorcowego.

Dokładność pomiarów wynosiła około 0,1 MV, niekiedy 0,05 MV.

Szczególnie baczną uwagę zwróciłem na łączenie drutów w aparaturze, które nawet przy nieznacznych zanieczyszczeniach mogą tworzyć dodatkowe opory i przez to dawać mylne wyniki. Stosowano przy wielkich połączeniach tylko kontaktowanie zaciskowe, eliminując innego rodzaju połączenia, jak ślizgowe, zawiasowe itd. Wyjątkowo tylko połączenie osi mostka obrotowego z drutem pomiarowym odbywało się za pośrednictwem rtęci.

Badanie przeprowadziłem w termostacie wodnym o temp. 25° z dokładnością 0,1°. Elektrody kalomelowe nasycone były specjalnie zrobione do umieszczenia w termostacie wodnym i napełnione w/g C l a r k a[6]) elektrody trzymane były przed ich cechowaniem w ciągu kilku tygodni w termostacie. Jako moderatora wzorcowego do cechowania elektrod używałem mieszaniny 0,01 $nHCl + 0{,}09$ $nKCl$[6]). Siła elektrobodźcza ogniwa $Hg|Hg_2Cl_2|KCl$ nas. $HCl + KCl|\frac{Pt}{H_2}$ zestawionego do cechowania kalomelówki wynosiła w temp. 25° po uwzględnieniu poprawki na ciśnienie $E = 367{,}0$ (wartość średnia) MV wartości poszczególne 366,9 368,0 367,1 367,0.

Przyjmując paH dla moderatora 2,075 otrzymałem potencjał elektrody kalomelowej 244,4 MV w temp. 25°, jako elektrodę wodorową stosowałem wszędzie elektrodę wodorową strzykawkową[14]) wykonaną całkowicie ze szkła. Podczas pomiaru, mierzono ciśnienie barometryczne i temp. Do odczytanej siły elektromotorycznej wprowadzałem poprawkę

na ciśnienie [6]). Wodór do elektrod wodorowych otrzymywałem elektrolitycznie z 10% $NaOH$ stosując elektrody niklowe oraz prąd stały.

Celem oczyszczenia wodoru od ewentualnych śladów O_2, przepuszczałem go przez azbest platynowany, ogrzany do 400—450° i płóczkę z wodą destylowaną. Roztwory do pomiarów przygotowywałem następująco: odważoną dokładnie substancję np. alantoinian sodu rozpuszczałem w kolbce miarowej na 100 ml dodawałem określoną ilość HCl $N/1$ i uzupełniałem wodą do kreski.

Wyjściowy roztwór o stężeniu a, rozcieńczałem kolejno do $a/_2$, $a/_4$, $a/_8$ itd. Do wszystkich rozcieńczeń używałem tych samych naczyń i pipet.

Naczynia myto mieszaniną chromową, płókano wodą i prażono w parze wodnej. Elektrodki wodorowe przed każdą serią pomiarów platynowano, wodorowano i pozostawiano celem wypłókania kwasu siarkowego na noc w destylowanej wodzie. Wobec ograniczonej ilości posiadanych elektrodek wykonywałem w każdej serii rozcieńczeń po jednym pomiarze dla każdego rozcieńczenia. Badane roztwory posiadały stężenie kwasu alantoinowego w granicach 0,005—0,07 M. Przy wyższych stężeniach nie pewnym było stosowanie wzoru do obliczenia spółczynników aktywności, poza tym zachodziła obawa wytrącenia się kwasu alantoinowego. W początkowych badaniach stosowałem rozcieńczenia 0,001 M jednak badania w tych wypadkach były niepewne. Z powodu zbyt dużych oporów nie można było dokładnie ustalić siły E, poza tym wpływ szkła, CO_2 z powietrza itd. znaczną odgrywały rolę, zniekształcając pKa. Dlatego jako najniższą granicę rozcieńczeń w naszych warunkach przyjąłem 0,005 M. Pomiary wykonywałem z elektrodami srebrnymi w temp. od 0—25° następnie po ukończeniu pomiarów elektrodę wodorową sprzęgałem z elektrodą kalomelową, znajdującą się w termostacie w 25°, po ustaleniu się potencjału odczytywałem E.

W tablicy 6 przytaczam wyniki uzyskanych pomiarów z elektrodą wodorową i kalomelową w temp. 25°. m oznacza st. molarne, E podane jest w 10^{-4} Volta.

W serii I i II pomiary były robione z kwasem alantoinowym, do odważonej próbki kwasu alantoinowego dodano równoważne ilości $NaOH$, a później HCl. W seriach III, IV, V i VI użyto do pomiarów soli sodowej kwasu alantoinowego.

W tablicy 7 podano wyniki otrzymane dla $pKa = -lg\,Ka$. Obliczeń dokonałem na podstawie wyprowadzonych wzorów. Początkowo oznaczałem paH, z którego obliczałem stężenia m_{H+} w przybliżeniu, ponieważ paH daje możność znaleźć aktywność, nie zaś stężenie jonów wodorowych

Znając przybliżoną wartość m_{H+} określałem siłę jonową $\mu = \frac{m\,i\,z^2}{2}$.

Tablica 6.

Seria	m_{NaAl}	m_{HCl}	E odczyt. $\cdot 10^{-4}$ V	Ciśnienie zredukow.	Poprawka na ciśn.	E poprawione $\cdot 10^{-4}$ V
I	0,05950	0,02946	4265	760 mm	4	4269
	0,02975	0,01473	4310	„ „	4	4313
	0,01487	0,00763	4350	„ „	4	4354
	0,00743	0,00386	4395	„ „	4	4399
II	0,05935	0,03082	4240	743 mm	6	4246
	0,02967	0,01541	4284	„ „	6	4290
	5,01483	0,00771	4328	„ „	6	4334
	0,00742	0,00385	4372	„ „	6	4378
	0,04737	0,02371	4275	„ „	6	4281
III	0,02368	0,01185	4318	745 mm	6	4324
	0,01184	0,00593	4357	„ „	6	4363
	0,00592	0,00296	4408	„ „	6	4414
IV	0,06159	0,02673	4323	748 mm	6	4329
	0,03079	0,01337	4367	„ „	6	4373
	0,01540	0,00668	4400	„ „	6	4406
	0,00770	0,00334	4441	„ „	6	4447
V	0,04751	0,02381	4281	760 mm	4	4284
	0,02375	0,01190	4319	„ „	4	4323
	0,01188	0,00595	4353	„ „	4	4362
	0,00594	0,00298	4414	„ „	4	4418
VI	0,06031	0,03026	4260	754 mm	5	4265
	0,03116	0,01513	4299	„ „	5	4304
	0,01508	0,00757	4343	„ „	5	4348

W danym wypadku, gdy $z = 1$ można napisać:

$$\mu = \frac{m_{H+} + m_{Na+} + m_{Cl-} + m_{Al-}}{2}$$

(pomijam m_{OH-}, które jest bardzo małe w roztworze kwaśnym

$$m_{H+} + m_{Na+} = m_{Cl-} + m_{Al-}$$

wobec czego w przybliżeniu $\mu = m_{H+} + m_{Na+}$. Mając μ obliczam $-lg\, m_{H+}$ a stąd prawdziwe m_{H+} (wzór 25). Wreszcie znając m_{H+}, znajduję $lg \frac{HAl}{Al-}$.

Tablica 7.

m_{NaAl}	m_{HCl}	E	paH	$0{,}5\sqrt{\mu}$	m_{H+}	$-\lg\frac{HAl}{Al^-}$	pK''a	pKa	μ prawdziwe
0,06159	0,02673	4329	3,188	0,1248	$0{,}86.10^{-3}$	0,1397	3,173		0,06245
0,06031	0,03026	4265	3,080	0,1237	1,10 „	0,0315	3,173		0,06142
0,05950	0,02946	4269	3,087	0,1228	1,09 „	0,0386	3,171		0,06060
0,05935	0,03082	4246	3,048	0,1232	1,18 „	0,0000	3,171		0,06073
					Wartości średnie		3,172	3,219	0,06130
0,047507	0,02381	4284	3,112	0,1099	$0{,}99.10^{-3}$	0,0339	3,188		0,04849
0,047375	0,02371	4281	3,108	0,1097	1,00 „	0,0372	3,180		0,04837
					Wartości średnie		3,184	3,221	0,04843
0,03079	0,01337	4373	3,263	0,0885	$6{,}90.10^{-4}$	0,1549	3,187		0,03148
0,03016	0,01513	4304	3,146	0,0868	8,72 „	0,0434	3,190		0,03103
0,02975	0,01473	4314	3,163	0,0873	8,40 „	0,0580	3,192		0,03059
0,02967	0,01541	4290	3,123	0,0875	9,00 „	0,0220	3,190		0,03070
					Wartości średnie		3,190	3,214	0,03095
0,02375	0,01190	4323	3,178	0,0781	$7{,}90.10^{-4}$	0,0595	3,198		0,02454
0,02368	0,01185	4324	3,180	0,0780	7,88 „	0,0630	3,195		0,02449
					Wartości średnie		3,197	3,216	0,02452
0,01540	0,00668	4406	3,319	0,06300	$5{,}58.10^{-4}$	0,1805	3,201		0,01596
0,01508	0,00757	4348	3,221	0,06261	7,00 „	0,0799	3,203		0,01578
0,01487	0,00736	4354	3,231	0,06220	6,78 „	0,0915	3,202		0,01553
0,01484	0,00770	4334	3,197	0,06240	7,30 „	0,0521	3,207		0,01554
					Wartości średnie		3,204	3,216	0,01570
0,01184	0,00593	4363	3,246	0,0557	$6{,}50.10^{-4}$	0,0942	3,206		0,01259
0,01184	0,00595	4362	3,244	0,0558	6,47 „	0,0915	3,208		0,01252
					Wartości średnie		3,207	3,217	0,01255
0,00743	0,00368	4399	3,307	0,04449	$5{,}46.10^{-4}$	0,1397	3,212		0,00798
0,00742	0,00385	4378	3,271	0,04476	5,91 „	0,1051	3,211		0,00800
0,00770	0,00334	4447	3,388	0,04502	4,65 „	0,2230	3,210		0,00815
					Wartości średnie		3,211	3,217	0,00807
0,005948	0,00298	4418	3,339	0,04001	$5{,}03.10^{-4}$	0,1445	3,234		0,00644
0,005922	0,00296	4414	3,323	0,03997	5,09 „	0,1518	3,220		0,00643
					Wartości średnie		3,227	3,232	0,00643

Zakładając, że w tym wypadku współczynniki aktywności wodoru są równe współczynnikom aktywności reszty kwasu alantoinowego, podstawiając do wzoru 17 otrzymamy pKa.

Potencjał elektrody kalomelowej w 25° $Ek = 2444 \cdot 10^{-4}$ V.

Współczynnik $\beta = -0{,}77$.

Uniwersalna stała D e b a y'a w temp. 25° C $A = 0{,}5$.

I. $pK''a = paH + lg \frac{[HAl]}{[Al^-]}$.

II. $pK''a = pK'a + 0{,}5\sqrt{\mu}$.

III. $pKa = pK''a - \beta\mu$.

Jak wynika z tablicy wartość $pK''a = p'aK + 0{,}5\sqrt{\mu}$ w miarę zmniejszania się μ, stopniowo wzrasta; przy $\mu = 0{,}006$ następuje wyraźne zwiększenie się pKa zaś przy stężeniach jeszcze mniejszych otrzymywałem gwałtowny skok $p''Ka$ wychodzący poza granice możliwych wartości pKa. Dlatego przy pomiarach, jako krańcowe rozcieńczenie przyjąłem wartość dla $\mu = 0{,}006$. $pKa = pK''a - \beta\mu$ przy uwzględnieniu empirycznej poprawki $\beta = -0{,}77$, pKa waha się stosunkowo w wąskich granicach od 3,214 do 3,219, co daje w przeliczeniu na miliwolty około 0,2, a zatym jest zbliżone do granic dokładności pomiaru.

Biorąc wartość średnią dla pKa (bez ostatniego pomiaru) otrzymujemy, że pKa kwasu alantoinowego wynosi w 25°C 3,216 albo $K = 6{,}081.10^{-4}$. Otrzymana wartość jest niezupełnie dokładna, ponieważ przy pomiarach siły elektrobodźczej dochodzi nieznany potencjał dyfuzyjny, którego ani obliczyć, ani wyeliminować nie mogłem przy stosowaniu elektrody wodorowej.

Zdaję sobie sprawę, że popełniam pewien błąd, przyjmując równość współczynników aktywności wodoru i reszty kwasowej, jednak przy wysokich rozcieńczeniach różnice te nie są znaczne.

Dalsze oznaczenia pKa w zakresie temp. 0—25° przeprowadziłem za pomocą elektrody $AgCl/Ag$ pozwalającej wyeliminować nieznany potencjał dyfuzji.

Technika pomiarów za pomocą elektrody $Ag/AgCl$.

Wszystkie warunki jakie były stosowane podczas oznaczeń pKa z elektrodą wodorową i kalomelową zostały zachowane w obecnych pomiarach.

Elektrody srebrne przygotowywałem na zasadzie podanych wskazówek przez H a r n e d a [16]), G u n t e l b e r g a [17]) i innych [18]), jednak z pewną modyfikacją. Do zrobienia elektrody używano drutu srebrnego grubości około 1 mm, wyciągniętego ze srebra otrzymanego na drodze elektrolitycznej.

Drut był przeciągnięty przez rurkę szklaną, kończąc się spiralką, miejsce wprowadzenia drutu do rurki szklanej było dokładnie zapiceinowane. Elektrody przed użyciem pozostawiałem na noc w rozcieńczonym roztworze KCN, nazajutrz dobrze płukałem je wodą i nanosiłem $AgCl$ za pomocą elektrolizy. Wszystkie srebrne elektrody, umieszczone na obwodzie koła, w środku którego znajdowała się elektroda platynowa zanurzono do naczyńka z roztworem około 0,01 $NaCl$ (preparat do analiz) zakwaszonego kilkoma kroplami HCl.

Następnie łączono równolegle elektrody srebrne z biegunem dodatnim akumulatora 6—8 V, zaś ujemny łączono z elektrodą platynową. Podczas elektrolizy natężenie prądu wynosiło 0,5—1 mA na jedną elektrodkę srebrną, większe natężenia powodowały nierównomierne odkładanie się $AgCl$. Środkowe umieszczenie elektrody platynowej pozwalało osiągnąć jednakowe opory elektryczne w cieczy w stosunku do każdej z poszczególnych elektrodek, a zatym równomierne nanoszenie $AgCl$. Elektroda po upływie 20 minut pokrywała się zwykle ciemnym nalotem chlorku srebra (jasnego osadu nie mogłem otrzymać). Elektroliza zwykle odbywała się w ciemnym pokoju. Elektrody następnie płukałem wodą i wstawiałem na noc do wody destylowanej, by usunąć resztki chlorku i ewentualnego HCl. Nazajutrz zwykle elektrody sprawdzałem przez równoczesne zanurzenie ich do jakiegoś moderatora, sprzęgałem z elektrodą wodorową i oznaczałem E albo mierzyłem różnice potencjałów poprostu pomiędzy elektrodami srebrnymi.

Porównanie w stosunku do elektrody wodorowej z tym samym moderatorem jest jednak wygodniejsze i prędsze niż porównywanie elektrodek między sobą. O ile elektrody były przygotowane starannie, to różnice pomiędzy elektrodami były nieznaczne, wynoszące od 0,0—0,2 mV.

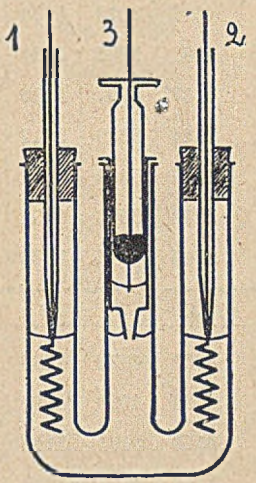
Elektrody wykazujące większe odchylenia odrzucałem, wreszcie elektrody dobre przemywałem wodą destylowaną i były one gotowe do użytku.

Początkowo, na drut platynowy nanosiłem za pomocą elektrolizy srebro metaliczne z roztworu $Ag(CN)_2K$ według wskazówek H a r n e d a. Dalej płukałem suszyłem, i wreszcie pokrywałem $AgCl$.

Ten sposób jest bardzo uciążliwy i dawał rezultaty gorsze niż poprzednie, przy cokolwiek innym natężeniu prądu warstwa srebra, albo przylegała nieszczelnie do drutu, albo srebro odpadało, wobec czego otrzymywałem elektrody nie jednakowe. Pomiary wykonywałem w naczyńkach podanych na ryc. 6 w stosunku do 2-ch elektrod srebrnych, żeby zapewnić ciągłą kontrolę pomiarów.

Do naczyńka nalewałem badanego płynu, wstawiałem do odnóg bocznych elektrodki srebrne 1—2, umocowane w szczelnych korkach i spłukane uprzednio badanym roztworem. Elektrodkę wodorową napełnioną

również badanym roztworem umieszczałem luźno w środkowej odnodze naczyńka. W niektórych wypadkach porównania robiłem z tym samym płynem w stosunku do 4-ch elektrod srebrnych i 2-ch wodorowych. Naczyńka wstawiałem do termostatu o temp. 0°—0,1°; żeby osiągnąć temp. 0° dodawałem do termostatu lodu i nieco alkoholu (sól niszczy części meta-



Rys. 6

lowe). Po wyrównaniu temperatur mierzyłem E ogniwa zestawionego z elektrody wodorowej i elektrody srebrnej 1—3, 3—2 o ile różnice pomiędzy E z pary 1—3 i 3—2 były nieznaczne do 0,4 *MV* brałem wartość średnią, z której obliczałem *pKa*. Celem ustalenia przeciętnej wartości powtarzałem pomiary z roztworami prawie że o jednakowych stężeniach.

Po zmierzeniu sił elektromotorycznych w 0° ogrzewałem termostat do temperatury 5°, co trwało około 50 minut i ponownie mierzyłem *E*. Pomiary powtarzałem od 5° do 25°, przy czym kilkakrotnie usiłowałem dojść do temperatury 35° jednak siła *E* w temperaturze 30° w roztworze przy $\mu = 0{,}05, 0{,}06$ w miarę wzrostu temp. wcale się nie zwiększyła, a nawet przy 35° zaczęła się zmniejszać.

Przy innej sile jonowej zachodził również spadek wzrostu siły elektrobodźczej, względnie *E* zmieniało się nie proporcjonalnie w porównaniu do zmian w granicach 0—25°, wskazując, że roztwór ulega jakimś przemianom. Najprawdopodobniej w temperaturze 30°, w roztworze kwaśnym odbywał się rozkład kwasu alantoinowego.

Pomiary siły elektrobodźczej zestawionych ogniw były dokonane z tymi samymi roztworami, jakie używałem do oznaczania *pKa* z elektrodą wodorową.

Tablica 8.

Seria	$m_{Na\,Al}$	m_{HCl}	E						Ciśnienie zredukow.
			0^0	5^0	10^0	15^0	20^0	25^0	
			Δ 0	0	1	2	2	4	
	0,05950	0,02949	4996	5019	5032	5044	5056	5060	
			4996	5019	5032	5044	5056	5060	
	0,02975	0,01473	5185	5205	5224	5243	5262	5278	
I			5187	5207	5226	5245	5263	5280	760 mm
	0,01487	0,00736	5364	5389	5412	5434	5456	5477	
			5363	5389	5412	5436	5456	5477	
	0,00743	0,00368	5548	5575	5601	5627	5654	5676	
			5549	5577	5603	5629	5654	5678	
			Δ 3	3	3	4	5	6	
	0,05935	0,03082	4960	4979	4996	5006	5018	5022	
			4959	4980	4996	5006	5017	5021	
	0,02967	0,01541	5148	5171	5188	5205	5222	5337	
II			5149	5172	5190	5206	5223	5237	743 mm
	0,014837	0,00771	5328	5354	5376	5396	5419	5437	
			5325	5352	5375	5394	5417	5437	
	0,007419	0,00385	5510	5539	5564	5593	5617	5641	
			5511	5540	5564	5592	5617	5642	
			Δ 3	3	3	4	5	6	
	0,011844	0,00593	5412	5440	5466	5488	5510	5532	
III			5412	5440	5464	—	5510	5532	745 mm
	0,00592	0,00296	5601	5630	5658	5685	5711	5538	
			5602	5631	5659	5685	5713	5540	
			Δ 3	3	3	4	5	6	
	0,061591	0,02673	5077	5097	5113	5130	5139	5143	
			5073	5093	5111	5126	5138	5144	
	0,03079	0,01337	5260	5281	5302	5322	5342	5357	
IV			5259	5281	5301	5322	5343	5359	748 mm
	0,01540	0,00668	5436	5464	5488	5511	5532	5554	
			5436	5464	5488	—	5531	5554	
	0,00770	0,00334	5613	5644	5672	5699	5726	5753	
			5611	5641	5670	—	5724	5751	

(Ciąg dalszy tablicy 8-ej)

Seria	m_{NaAl}	m_{HCl}	E						Ciśnienie zredukow.
			0^0	5^0	10^0	15^0	20^0	25^0	
			Δ 0	0	1	2	2	4	
	0,04751	0,02381	5051	5074	5088	5103	5120	5128	
			5056	5078	5092	5107	5124	5130	
	0,07751	0,02381	5054	5077	5091	—	5123	5130	
			—	—	—	—	—	—	
V	0,02375	0,01190	5236	5257	5278	—	5317	5328	760 mm
			5236	5259	5279	5301	5318	5329	
	0,02375	0,01190	5237	5260	5280	5303	5319	5332	
	0,01188	0,00595	5414	5441	—	5487	5511	5530	
			5413	5445	5465	5491	5513	5534	
	0,00594	0,00298	5598	5630	5660	5685	5717	5737	
			5602	—	5661	5689	5719	5740	
			Δ 2	2	2	3	4	5	
	0,06031	0,03026	4986	5003	5020	5038	5046	5052	
			4986	5005	5022	5040	5048	5051	
	0,06031	0,03026	4984	5003	5018	5038	5045	5048	
VI			4986	5003	5019	5039	5047	5050	754 mm
	0,03016	0,01513	5166	5190	5212	5227	5248	5261	
			5172	5196	5216	5233	5251	5264	
	0,01508	0,00757	5349	5375	5399	5421	5441	5462	
			5348	5374	5401	5423	5441	5462	

BIBLIOTEKA POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Wyżej przytoczona tablica 8 podaje odczytane siły elektrobodźcze elektród srebrnych w odniesieniu do tej samej elektrody wodorowej w różnych temperaturach i dla różnych stężeń. Dla każdej serii podałem poprawkę Δ na siłę elektrobodźczą spowodowaną odchyleniem ciśnienia od normalnego; poprawkę należy dodać do odczytanych wartości E.

Z odczytanych sił elektrobodźczych obliczałem wartości średnie wraz z poprawką na ciśnienie. Celem łatwiejszego orientowania się, ułożyłem tablicę 9 według malejącego stężenia alantoinianu sodu.

Jak wyżej zaznaczono pKa obliczałem ze wzoru $pKa \pm \beta\mu = Y$, gdy μ dąży do zera, to $Y \to pKa$, przy $\mu = 0$, $Y = pKa$.

Tablica 9.

L	m_{NaAl}	m_{HCl}	E						E_{H_2}
			0°	5°	10°	15°	20°	25°	25° C
1	0,06159	0,02673	5078	5098	5114	5132	5144	5148	4329
2	0,06031	0,03026	4989	5007	5023	5042	5048	5051	4255
3	0,05950	0,02946	4996	5019	5033	5046	5059	5064	4269
4	0,05935	0,03082	4963	4982	4999	5010	5023	5028	4246
5	0,04751	0,02381	5054	5076	5091	5108	5125	5133	4284
6	0,03079	0,01337	5263	5284	5305	5326	5347	5364	4373
7	0,03016	0,01513	5171	5196	5216	5233	5253	5266	4204
8	0,02975	0,01473	5186	5206	5226	5246	5265	5283	4314
9	0,02967	0,01541	5151	5174	5192	5209	5227	5243	4290
10	0,02375	0,01190	5237	5259	5282	5304	5319	5339	4323
11	0,01540	0,00668	5439	5467	5491	5515	5537	5560	4406
12	0,01508	0,00757	5351	5377	5402	5425	5445	5467	4348
13	0,01487	0,00736	5364	5389	5413	5637	5458	5481	4354
14	0,01484	0,00770	5330	5356	5379	5400	5423	5443	4334
15	0,01184	0,00593	5415	5443	5468	5492	5515	5537	4363
16	0,01188	0,00595	5413	5443	5465	5491	5515	5536	4462
17	0,00770	0,00334	5615	5646	5674	5703	5730	5758	4447
18	0,00743	0,00368	5548	5576	5603	5630	5656	5681	4399
19	0,00742	0,00385	5513	5542	5567	5597	5622	5647	4378
20	0,00594	0,00298	5600	5630	5661	5689	5715	5743	4418
21	0,00592	0,00296	5604	5633	5661	5689	5717	5744	4414

Na podstawie poprzednio wyprowadzonych wzorów:

$$Y = \frac{(E - E_0)F}{2{,}303\,RT} + lg\, m_{HCl} - 2A\sqrt{\mu} + lg\,\frac{m_{HCl} - m_{H^+}}{m_{NaAl} - m_{HCl} - m_{H^+}}$$

gdzie E — odczytana siła elektrobodźcza, E_0 — potencjał normalny HCl w różnych temp., który wziąłem z pracy Harned'a i Ehlers'a [12]).

R — stała gazowa = 8,313 joul, F — stała Faradaya = 96500 Coulombów.

A — stała uniwersalna Debye'a, T temperatura bezwzględna

$$Q = \frac{F}{2{,}303\,RT}; \quad \mu = \frac{m_i z^2}{2} = m_{H^+} + m_{Na^+}.$$

W powyższy sposób obliczałem wartości Y temperatury od 0—25° przytaczając je w podanych niżej tablicach.

W tablicy 10 podane są obliczenia wartości Y dla temperatury 0°.

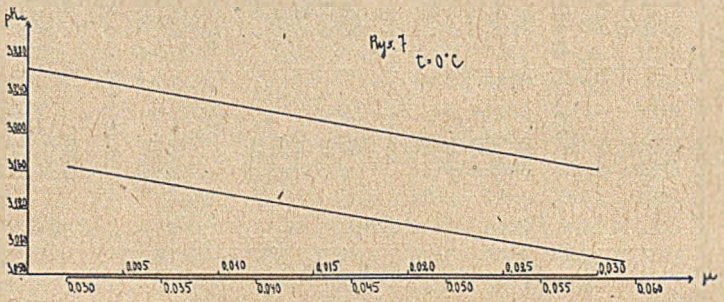
Celem otrzymania pKa wyznaczyłem na osiach współrzędnych krzywą odpowiadającą średnim wartościom Y i μ. Krzywa bardzo nieznacznie

Tablica 10.

$A = 0{,}5$, $E_0 = 2363 \cdot 10^{-4}$, $Q = 18{,}463$, $t = 0^{\circ}$

L	m_{NaAl}	m_{HCl}	$PaH_{25^{\circ}}$	$m_{H_{25^{\circ}}}$	E	$E-E_0$	$(E-E_0)Q$	$-(2A\sqrt{\mu} + lg\ m_{\bar{Cl}})$	$m_{H^+} \cdot 10^{-4}$	$-lg \frac{H\bar{A}l}{A\bar{l}}$	Y	μ
1	0,06159	0,02673	3,188	6,50	5078	2715	5,0128	1,8225	6,46	0,135	3,055	0,06224
2	0,06031	0,03026	3,080	8,31	4989	2226	4,8483	1,7664	8,46	0,022	3,060	0,06116
3	0,05950	0,02946	3,087	8,20	4996	2633	4,8620	1,7764	8,20	0,032	3,054	0,06030
4	0,05935	0,03082	3,048	8,95	4963	2600	4,8020	1,7510	8,89	0,007	3,058	0,06070
									Wartości średnie		3,057	0,06110
5	0,04751	0,02381	3,112	7,73	5054	2691	4,950	1,8431	7,82	0,027	3,100	0,04830
6	0,03079	0,01337	3,263	5,45	5263	2900	5,355	1,8739	5,00	0,149	3,155	0,03129
7	0,03016	0,01513	3,146	7,14	5171	2808	5,184	1,9938	6,45	0,031	3,159	0,03081
8	0,02975	0,01473	3,163	6,86	5186	2823	5,210	2,0064	6,49	0,045	3,159	0,03040
9	0,02967	0,01541	3,123	7,55	5151	2788	5,150	1,9808	6,78	0,009	3,160	0,03045
									Wartości średnie		3,158	0,03710
10	0,02375	0,01190	3,178	6,63	5237	2874	5,306	2,0806	5,97	0,041	3,184	0,02435
11	0,01540	0,00668	3,319	4,80	5439	3076	5,679	2,3010	4,18	0,164	3,214	0,01582
12	0,01508	0,00757	3,221	6,01	5351	2988	5,516	2,2463	5,37	0,059	3,211	0,01562
13	0,01487	0,00736	3,231	5,88	5364	3001	5,540	2,2575	5,20	0,071	3,214	0,01540
14	0,01484	0,00770	3,197	6,39	5330	2967	5,478	2,2316	5,68	0,033	3,213	0,01552
									Wartości średnie		3,213	0,01557
15	0,01188	0,00595	3,242	5,73	5413	3050	5,633	2,3370	5,08	0,074	3,222	0,01238
16	0,01184	0,00593	3,246	5,67	5415	3052	5,635	2,3376	5,04	0,074	3,224	0,01235
									Wartości średnie		3,223	0,01237
17	0,00770	0,00334	3,388	4,08	5615	3252	6,004	2,5660	3,65	0,199	3,239	0,00806
18	0,00743	0,00368	3,299	5,02	5548	3185	5,882	2,5232	4,37	0,118	3,241	0,00787
19	0,00742	0,00385	3,268	5,40	5513	3151	5,817	2,4973	4,79	0,079	3,240	0,00795
									Wartości średnie		3,240	0,00793
20	0,00594	0,00298	3,339	4,58	5600	3237	5,976	2,6064	4,26	0,124	3,245	0,00636
21	0,00592	0,00296	3,323	4,75	5604	3241	5,978	2,6082	4,26	0,124	3,246	0,00634
									Wartości średnie		3,245	0,00635

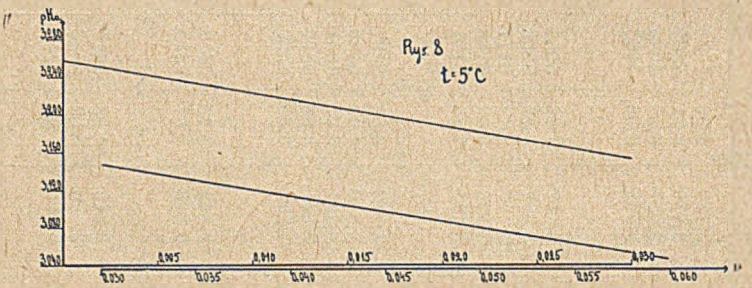
różni się od prostej *) szczególnie przy małej sile jonowej, co daje możność jej interpolacji do $\mu = 0$. Przedłużając krzywą do przecięcia się z osią rzędnych otrzymujemy $\mu = 0$. We wzorze na pKa wyraz $\pm \beta \mu = 0$ (wzór 19,) zaś $pKa = Y$, wobec czego punkt przecięcia krzywej z osią rzędnych jest poszukiwanym pKa. Odczytana z wykresu wartość $pKa = 3{,}268$ przy 0°C. (rys. 7).



Rys. 7.

Tablica 11 podaje otrzymane wyniki dla temp. 5°. Celem uniknięcia przepisywania pierwszych 4-ch kolumn, podaję kolejno numerację, odpowiadającą tablicy 10.

Odkładając na osi odciętych średnie wartości μ, zaś na osi rzędnych średnie wartości Y, otrzymujemy linię prawie prostą, przedłużając ją do przecięcia się z osią rzędnych tj. gdy $\mu = 0$, otrzymujemy pKa które wynosi 3,257 w temp. 5° (rys. 8).



Rys. 8.

W tablicy 12 przytaczam wyniki otrzymane w temp. 10°.

*) Ze względów technicznych krzywą Y musiałem podzielić na dwie części: część górna krzywej należy do osi μ od 0 do 0,035 μ, zaś dolna — zaczyna się od $\mu = 0{,}35$, jak to zostało uwidocznione na rysunku.

Tablica 11.

$A = 0{,}5$, $E_5 = 2339 \cdot 10^{-4}$, $Q = 18{,}131$, $t = 5^0$

L	E	$E-E_5$	$(E-E_5)Q$	$-(2A\sqrt{\mu}+\lg m_{\overline{Cl}})$	$m_H + \cdot 10^{-4}$	$-\lg \frac{H\,Al}{\overline{Al}}$	Y	μ
1	5098	2759	5,0023	1,8225	6,61	0,1350	3,0458	0,06225
2	5007	2668	4,8373	1,7664	8,50	0,0223	3,0486	0,06116
3	5019	2680	4,8590	1,7770	8,30	0,0320	3,0500	0,06030
4	4982	2643	4,7920	1,7531	9,06	0,0065	3,0454	0,06071
					Wartości średnie		3,0475	0,06110
5	5076	2737	4,9624	1,8430	7,70	0,0027	3,0920	0,04828
6	5287	2948	5,3451	2,0510	5,08	0,1440	2,1500	0,03130
7	5196	2857	5,1799	1,9938	6,53	0,0362	3,1499	0,03081
8	5206	2867	5,1981	2,0064	6,43	0,0450	3,1467	0,03039
9	5174	2835	5,1400	1,9810	6,92	0,0090	3,1500	0,03036
					Wartości średnie		3,1491	0,03071
10	5259	2920	5,2946	2,0806	6,09	0,0410	3,1730	0,02436
11	5447	3128	5,6690	2,3010	4,60	0,1675	3,2005	0,01586
12	5377	3039	5,5097	2,2064	5,52	0,0595	3,2038	0,01563
13	5389	3050	5,5309	2,2579	5,34	0,0710	3,2016	0,01540
14	5356	3017	5,4698	2,2316	5,80	0,0355	3,2027	0,01553
					Wartości średnie		3,2021	0,01560
15	5443	3104	5,6278	2,3370	5,30	0,0757	3,2151	0,01241
16	5443	3104	5,6278	2,3386	5,12	0,0757	3,2135	0,01235
					Wartości średnie		3,2143	0,01238
17	5646	3307	5,9959	2,5660	3,68	0,2007	3,2290	0,00806
18	5576	3237	5,8690	2,5232	4,51	0,1140	3,2318	0,00788
19	5542	3209	5,8080	2,4973	4,88	0,0812	3,2295	0,00797
					Wartości średnie		3,2301	0,00799
20	5630	3291	5,9670	2,6070	4,26	0,1238	3,2362	0,006369
21	5633	3294	5,9422	2,6080	4,20	0,1270	3,2370	0,006342
					Wartości średnie		3,2366	0,006356

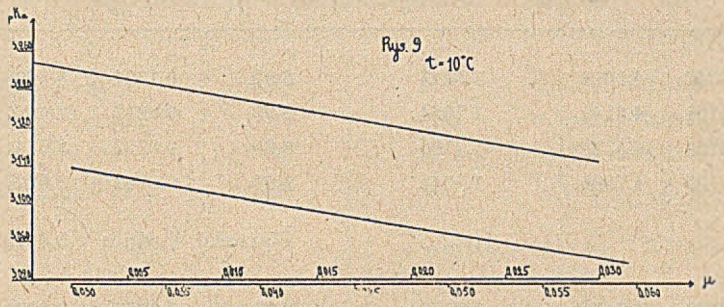
Tablica 12.

$A = 0{,}5$, $E_{10} = 2313 \cdot 10^{-1}$, $Q = 17{,}811$, $t = 10^0$

L	E	$E-E_{10}$	$(E-E_{10})Q$	$-(2A\sqrt{\mu}+\lg m_{Cl})$	$m_{II}\cdot 10^{-1}$	$-\lg\frac{IIAl}{Al}$	Y	μ
1	5114	2801	4,9887	1,8225	6,81	0,1350	8,0312	0,06227
2	5023	2710	4,8270	1,7664	8,70	0,0223	3,0383	0,06118
3	5033	2720	4,8446	1,7760	8,53	0,0320	3,0366	0,06035
4	4999	2686	4,7840	1,7530	9,27	0,0067	3,0384	0,06070
					Wartości średnie		3,0381	0,06112
5	5091	2778	4,9478	1,8431	7,85	0,0275	3,0772	0,04829
6	5305	2992	5,3290	2,0510	5,15	0,1459	3,1327	0,03131
7	5216	2903	5,1704	1,9938	6,68	0,0345	3,1421	0,03082
8	5226	2913	5,1882	2,0064	6,58	0,0467	3,1351	0,03041
9	5192	2879	5,1278	1,9809	7,17	0,0088	3,1381	0,03062
					Wartości średnie		3,1391	0,03099
10	5282	2969	5,2880	2,0806	6,20	0,0404	3,1670	0,02437
11	5491	3178	5,6603	2,3010	4,40	0,1662	3,1931	0,01584
12	5400	3089	5,5017	2,2464	5,50	0,0606	3,1947	0,01563
13	5413	3100	5,5213	2,2575	5,42	0,0720	3,1918	0,01541
14	5379	3066	5,4608	2,2316	5,93	0,0363	3,1929	0,01543
					Wartości średnie		3,1931	0,01558
15	5466	3153	5,6157	2,3370	5,24	0,0741	3,2046	0,01240
16	5468	3155	5,6192	2,3386	5,24	0,0765	3,2041	0,01237
					Wartości średnie		3,2044	0,01238
17	5674	3362	5,9879	2,5665	3,80	0,2036	3,2183	0,00808
18	5603	3290	5,8598	2,5232	4,62	0,1164	3,2202	0,00789
19	5567	3257	5,8010	2,4973	4,98	0,0846	3,2191	0,00798
					Wartości średnie		3,2193	0,00798
20	5660	3347	5,9613	2,6064	4,40	0,1284	3,2263	0,00638
21	5661	3348	5,9631	2,6082	4,42	0,1301	3,2248	0,00633
					Wartości średnie		3,2256	0,00636

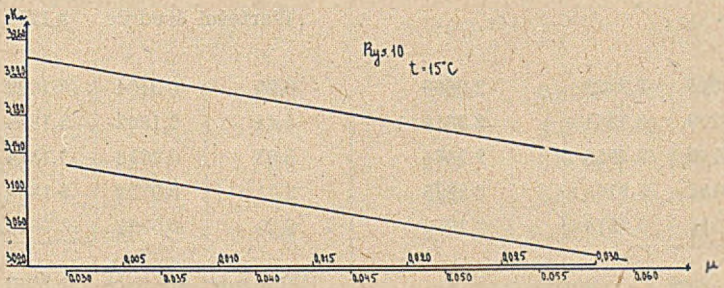
Kierując się poprzednią metodą znalazłem za pomocą interpolacji geometrycznej, że wartość $pKa = 3{,}248$ w temp. 10°C. (rys. 9).

W następnej tablicy podaję wyniki obliczeń dla temp. 15°.



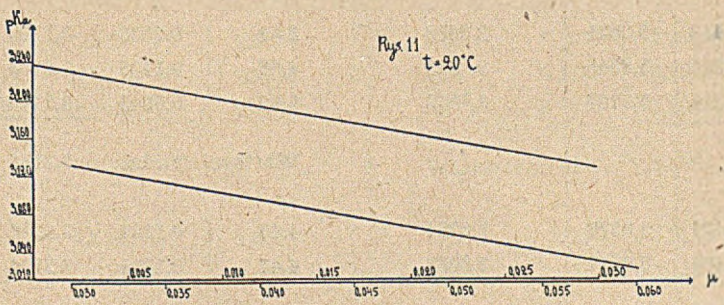
Rys. 9.

Na rys. 10-tym przecięcie się prostej z osią rzędnych wyznacza wartość $pKa = 3{,}421$ w temp. 15°C.



Rys. 10.

Na rys. 11-tym przecięcie się krzywej z osią rzędnych wyznacza $pKa = 3{,}237$ w temperaturze 20°.



Rys. 11.

Tablica 13.

$A = 0{,}5$, $E_{15} = 2285 \cdot 10^{-1}$, $Q = 17{,}502$, $t = 15^0$ C

L	E	$E-E_{15}$	$(E-E_{15})Q$	$-(2A\sqrt{\mu}+\lg m_{\overline{Cl}})$	$m_H + \cdot 10^{-1}$	$-\lg \frac{HAl}{Al}$	Y	μ
1	5132	2847	4,9828	1,8225	6,92	0,1364	3,0239	0,06228
2	5036	2751	4,8148	1,7664	8,95	0,0217	3,0267	0,06121
3	5046	2761	4,8323	1,7760	8,60	0,0322	3,0241	0,06036
4	5010	2725	4,7694	1,7513	9,60	0,0044	3,0227	0,06076
					Wartości średnie		3,0244	0,06153
5	5108	2823	4,9408	1,8431	8,00	0,0275	3,0702	0,04831
6	5328	3043	5,3259	2,0510	5,32	0,1459	3,1284	0,03133
7	5233	2948	5,1596	1,9938	6,82	0,0345	3,1313	0,03084
8	5246	2967	5,1823	2,0064	6,67	0,0467	3,1292	0,03042
9	5210	2925	5,1193	1,9809	7,30	0,0088	3,1296	0,03063
					Wartości średnie		3,1296	0,03080
10	5304	3019	5,2839	2,0806	6,26	0,0404	3,1629	0,02438
11	5515	3230	5,6531	2,3010	4,44	0,1662	3,1859	0,01584
12	5425	3140	5,4956	2,2464	5,63	0,0618	3,1874	0,01564
13	5437	3152	5,5166	2,2575	5,51	0,0732	3,1859	0,01542
14	5400	3115	5,4519	2,2316	6,02	0,0363	3,1846	0,01544
					Wartości średnie		3,1860	0,01558
15	5491	3206	5,6110	2,3370	5,33	0,0756	3,1984	0,01241
16	5492	3207	5,6129	2,3386	5,32	0,0780	3,1963	0,01238
					Wartości średnie		3,1974	0,01239
17	5703	3418	5,9821	2,5660	3,84	0,2036	3,2125	0,00808
18	5630	3345	5,8545	2,8232	4,66	0,1188	3,2135	0,00790
19	5597	3312	5,9767	2,4973	5,02	0,0845	3,2149	0,00798
					Wartości średnie		3,2136	0,00799
20	5689	3404	5,9577	2,6064	4,45	0,1297	3,2216	0,00638
21	5689	3404	5,9577	2,6082	4,47	0,1301	3,2194	0,00637
					Wartości średnie		3,2205	0,00637

Tablica 14.

$A = 0{,}502$, $E = 2255 \cdot 10^{-4}$, $Q = 17{,}203$, $t = 20^0$ C

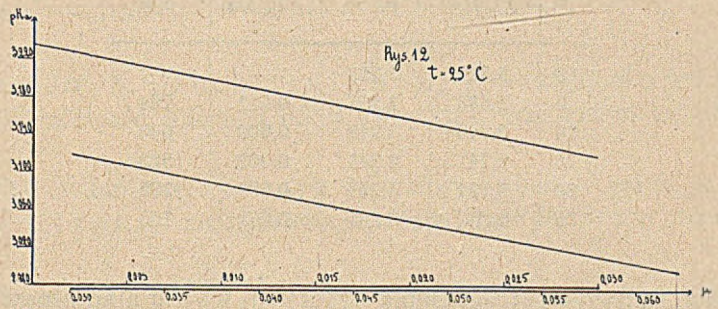
L	E	$E-E_{20}$	$(E-E_{20})Q$	$-(2A\sqrt{\mu}+\lg m_{Cl})$	$m_{H^+} \cdot 10^{-4}$	$-\lg \frac{HAl}{\bar{A}l}$	Y	μ
1	5144	2889	4,9699	1,8235	7,14	0,1364	3,0100	0,06230
2	5048	2893	4,8048	1,7674	9,16	0,0245	3,0129	0,06123
3	5059	2804	4,8237	1,7770	8,77	0,0322	3,0145	0,06038
4	5023	2768	4,7618	1,7523	9,79	0,0044	3,0139	0,06078
					Wartości średnie		3,0129	0,06153
5	5123	2964	4,9338	1,8440	8,13	0,0275	3,0623	0,04832
6	5347	3092	5,3197	2,0517	5,40	0,1459	3,1231	0,03133
7	5253	2998	5,1575	1,9945	6,87	0,0403	3,1227	0,03084
8	5265	3010	5,1781	2,0071	6,74	0,0467	3,1243	0,03042
9	5227	2972	5,1127	1,9816	7,39	0,0088	3,1223	0,03064
					Wartości średnie		3,1228	0,03080
10	5319	3064	5,2710	2,0812	6,47	0,0404	3,1494	0,02440
11	5537	3082	5,6460	2,3015	4,53	0.1674	3,1771	0,01585
12	5445	3190	5,4878	2,2469	5,74	0,0629	3,1780	0,01565
13	5458	3203	5,5102	2,2580	5,60	0,0744	3,1778	0,01543
14	5423	3168	5,4499	2,2321	6,07	0,0363	3,1815	0,01544
					Wartości średnie		3,1793	0,01559
15	5513	3260	5,6047	2,3374	5,40	0,0770	3,1903	0,01242
16	5515	3258	5,6082	2,3390	5,38	0,0780	3,1912	0,01238
					Wartości średnie		3,1907	0,01239
17	5730	3475	5,9780	2,5664	3,88	0,2036	3,2080	0,00809
18	5656	3401	5,8509	2,5235	3,71	0,1188	3,2086	0,00790
19	5622	3367	5,7922	2,4976	5,07	0,0870	3,2067	0,00799
					Wartości średnie		3,2081	0,00799
20	5715	3460	5,9522	2,6067	4,50	0,1297	3,2158	0,00639
21	5717	3462	5,9557	2,6085	4,49	0,1331	3,2141	0,00639
					Wartości średnie		3,2149	0,00639

Tablica 15.

$A = 0{,}506$, $E = 2224 \cdot 10^{-4}$, $Q = 16{,}915$, $t = 25^0$ C

L	E	$E-E_{25}$	$(E-E_{25})Q$	$-(2A\sqrt{\mu}+\lg m_{Cl})$	$m_H+ \cdot 10^{-4}$	$-\lg \frac{HAl}{Al}$	Y	μ
1	5148	2924	4,9460	1,8245	7,55	0,1364	2,9851	0,06235
2	5056	2832	4,7902	1,7693	9,54	0,0245	2,9904	0,06127
3	5064	2840	4,8055	1,7794	9,40	0,0352	2,9903	0,06044
4	5028	2804	4,7430	1,7542	10,3	0,0044	2,9932	0,06083
					Wartości średnie		2,9914	0,06185
5	5133	2909	4,9206	1,8457	8,43	0,0275	3,0474	0,04845
6	5364	3140	5,3113	2,0531	5,52	0,1455	3,1123	0,03135
7	5266	3045	5,1506	1,9959	7,01	0,0403	3,1144	0,03086
8	5283	3059	5,1743	2,0085	6,82	0,0526	3,1132	0,03043
9	5243	3019	5,1066	1,9831	7,53	0,0088	3,1147	0,03065
					Wartości średnie		3,1136	0,03082
10	5539	3116	5,2690	2,0024	6,51	0,0462	3,1404	0,02431
11	5560	3336	5,6428	2,3025	4,57	0,1674	3,1729	0,01585
12	5467	3243	5,4855	2,2489	5,80	0,0629	3,1737	0,01566
13	5481	3257	5,5092	2,2590	5,62	0,0744	3,1758	0,01544
14	5446	3219	5,4449	2,2331	6,14	0,0376	3,1742	0,01545
					Wartości średnie		3,1742	0,01560
15	5536	3312	5,6022	2,3383	5,44	0,0770	3,1863	0,01242
16	5537	3313	5,6039	2,3399	5,44	0.0794	3,1846	0,01239
					Wartości średnie		3,1857	0,01241
17	5758	3533	5,9761	2,5671	3,90	0,2060	3,2030	0,00809
18	5681	3457	5,8475	2,5243	4,76	0,1212	3,2020	0,00791
19	5647	3423	5,7899	2,4982	5,11	0,0870	3,2047	0,00799
					Wartości średnie		3,2032	0,00800
20	5741	3517	5,9490	2,6074	4,55	0,1326	3,2090	0,00639
21	5744	3520	5,9541	2,6092	4,52	0,1331	3,2118	0,00639
					Wartości średnie		3,2104	0,00639

Przecięcie się krzywej z osią rzędnych na rys. 12 wyznacza $pKa = 3{,}235$ w temperaturze 25°.



Rys. 12.

Znalezione prawdziwe stałe pKa dysocjacji grupy karboksylowej kwasu alantoinowego, wogóle są większe niż pKa kwasu octowego ($pKa = 4{,}7$), co należało się spodziewać ze względu na charakter elektroujemny grup mocznikowych, tj. zwiększających kwasowość.

Mając pKa dla różnych temperatur można z łatwością obliczyć ciepło ΔH dysocjacji kwasu alantoinowego w zakresie 0—25° na podstawie wzoru van't Hoffa.

$$\frac{d \ln Ka}{dT} = -\frac{\Delta H}{RT^2}.$$

Jeżeli założymy, że ΔH które jest funkcją zależną od temperatury, zmienia się nieznacznie w granicach 5°, wówczas przy stałym ciśnieniu (P = const.) można równanie scałkować w przedziale T_1 do T_2 otrzymując:

$$\ln Ka_1 - \ln Ka_2 = -\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right);$$

zamieniając $\ln$ na $\lg$ dziesiętne i podstawiając R mamy:

$$-\Delta H = \frac{(\lg Ka_1 - \lg Ka_2)\ 4{,}5787\ T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}.$$

W tablicy 16. przytoczono uzyskane wyniki dla ciepła dysocjacji.

Wartości pKa względnie $-\lg Ka$, otrzymane na drodze interpolacji geometrycznej przy zastosowaniu ogniw bez potencjału dyfuzyjnego, wykazują w miarę wzrostu temperatury wyraźny spadek, tj. Ka się powiększa. Różnice pomiędzy pKa w równych przedziałach temperatur ze wzrostem temperatury maleją. Ciepła dysocjacji grupy karbonowej również w miarę wzrostu temperatury maleją, przy czym rząd ich wielkości zgadza się z wartościami znalezionymi dla typowych kwasów karbonowych.

Tablica 16.

t^0	$K \cdot 10^4$	pKa	$\Delta lg\ Ka$	ΔH
0	5,395	3,268	—	—
5	5,533	3,257	0,011	764
10	5,649	3,248	0,009	648
15	5,741	3,241	0,007	522
20	5,794	3,237	0,004	309
25	5,821	3,235	0,002	159

Podobieństwo wartości ciepła dysocjacji kwasu alantoinowego i kwasów karbonowych jest jeszcze jednym dowodem występowania tego kwasu w postaci normalnej nie zaś oboinaczej.

STRESZCZENIE

Na podstawie pomiarów siły elektrobodźczej E, zestawionego ogniwa nie posiadającego potencjału dyfuzji

$$\frac{Pt}{H_2} \mid \text{alantoinian sodu} - HCl \mid AgCl \mid Ag$$

oznaczyłem pKa tj. lg odwrotności stałych dysocjacji kwasu alantoinowego $\left(pKa = lg \frac{1}{Ka}\right)$ od 0° do 25°C.

pKa określałem za pomocą interpolacji graficznej zakładając, że gdy siła jonowa oznaczona na osi $X\ \mu \to 0$, to rzędna $Y = pKa$, gdzie Y jest funkcją E i μ. Otrzymałem dla różnych temperatur następujące wartości pKa

$t =$	0°	5°	10°	15°	20°	25° C
$pKa =$	3,268	3,257	3,248	3,241	3,237	3,235

Równocześnie oznaczyłem pKa w 25°C stosując ogniwo, posiadające potencjał dyfuzyjny.

Otrzymana wartość pKa = 3,216 nie różni się zbyt wiele od uzyskanej wyżej.

Na podstawie wzoru van't Hoffa $\frac{dl\,n\,K}{dT} = -\frac{\Delta H}{RT^2}$ obliczyłem ze znalezionych wartości K ciepła dysocjacji ΔH kwasu alantoinowego w zakresie temperatur 0—25°C.

Rząd wielkości ΔH zbliżony jest do rzędu wielkości ciepł dysocjacji kwasów karbonowych, co potwierdza jeszcze raz występowanie kwasu alantoinowego w postaci normalnej a nie oboinaczej.

P. Prof. Dr A. Dorabialskiej jestem głęboko wdzięczny za niezwykłą życzliwość, okazaną mi w związku z przyjęciem tej pracy jako doktorskiej.

W toku badań wiele cennych wskazówek udzielał mi ś. p. Prof. Dr Marian Hłasko, znany badacz w dziedzinie przewodnictwa elektrolitów.

Łódź, Politechnika
Zakład Chemii Fizycznej

Wilno, Zakład Chemii Fizjologicznej
Uniwersytetu Stefana Batorego

Summary

The *lg* of the reciprocal of the dissociation constants $pKa = lg \frac{1}{Ka}$ within the range of temperatures 0° to 25°C was determined by measuring the electromotive force E of the following cell

$$\frac{Pt}{H_2} | \text{sodium allantoate} + HCl | AgCl | Ag .$$

This cell has no diffusion potential.

pKa was determined by graphic interpolation.

It was assumed that, plotting $Y = F(E)$ as ordinates against the ionic strength μ as abcissa, $Y = pKa$ when $\mu \to 0$.

The following values of pKa corresponding to different temperatures were obtained:

$t =$	0°	5°	10°	15°	20°	25° C
$pKa =$	3,268	3,257	3,248	3,241	3,237	3,235

The value of pKa at 25°C was also obtained by means of the following cell which has a diffusion potential:

$$\frac{Pt}{H_2} | \text{sodium allantoate} + HCl | \text{calomel electrode.}$$

The value of pKa was found to be 3,216, which does not differ much from that previuosly obtained.

Using the van't Hoff equation: $\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{\Delta H}{RT^2}$, I have calculated the heats of dissociation H of allantoic acid whithin the range of 0°C to 25°C

The values of ΔH are of a similar order, as the heats of dissociation of carboxylic acids. This proves once more that allantoic acid occurs in its normal form and doesn't form a zwitterion.

PRZYPISY

1) N. Bjerrum, Z. phys. chem. **104**; 117 (1923); 2) T. W. Birch i L. J. Harris, Biochem, J. **24**, 564, 1086 (1930); 3) K. E. G. Branch i S. Miyamoto, J. Am. Chem. Soc. **52**, 863 (1930); 4) J. N. Brönstedt, J. Am. Chem. Soc. **44**, 938 (1922); **45**, 2898 (1923); 5) H.T.S. Button, Hydrogen Jons London 1932; 6) M. Clark the Determin. of Hydrog. Jons New Jork 1928; 7) I. T.-Edsall i M. H. Blauchard, J. Am. Chem. Soc. **55**, 2337 (1933); 8) W. R. Fearon, Biochem. J. **30**, 1652 (1936); 9) I. P. Greenstein, J. Biol. Chem. **93**, 479 (1931); 10) H. S. Harned, J. Am. Chem. Soc. **51**, 416 (1929); 11) H. S. Harned i B. B. Owen, J. Am. Chem. Soc. **52**, 5079, 5091 (1930); 12) H. S. Harned i R. W. Ehlers, J. Am. Chem. Soc. **54**, 1350, 1354 (1932) 55, 652 (1932); 13) L. J. Harris, Biochem. J. **24**, 1080 (1930); 14) W. Hermanowicz, Roczniki Chem. **15**, 290 (1935); 15) W. Hermanowicz, Roczniki Chem. **22**, 159 (1948); 16) Hückel, Physic. Z. **26**, 93 (1925); 17) Guntelberg, Z. Phys. Chem. 123, 199 (1926); 18) G. N. Lewis i M. Randall, J. Am. Chem. Soc. **43**, 1112 (1921); 19) A. L. Muralt, J. Am. Chem. Soc. **52**, 3518 (1930); 20) M. Randall, Thermodynam 382 (1923); 21) G. Scatchard, J. Am. Chem. Soc. **47**, 696 (1925); 22) C. L. A. Schmidt i P. L. Kirk i W. K. Applemann, J. Biol. Chem. **88**, 285 (1930); 23) H. S. Simms, J. Am. Chem. Soc. **48**, 1239 (1926); 24) H. H. Weber H. H. Biochem. Z. **189**, 381, 408 (1927); 25) J. J. Wyman, J. Am. Chem. Soc. **55** 4116 (1933).

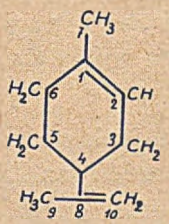
WITOLD ZACHAREWICZ

O DZIAŁANIU DWUTLENKU SELENU NA LIMONEN *)

SUR L'ACTION DE L'OXYDE DE SELÉNIUM SUR LE LIMONÈNE

(Otrzymano dn. 20. VII. 1948).

Studiując działanie dwutlenku selenu na rozmaite terpeny jedno i dwupierścieniowe, kolejno zająłem się limonenem, węglowodorem, o następującej budowie:



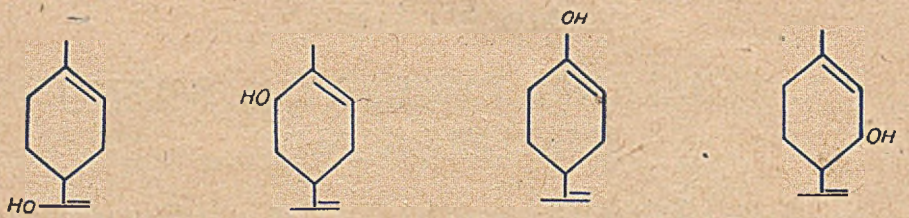
limonen
(p-mentadien-1,8)

Limonen posiada dwa podwójne wiązania (przy C_1 i C_8). Dwie grupy metylenowe (w położ. 3,6) sąsiadują bezpośrednio z wiązaniami podwójnymi limonenu, toteż wedle reguły R i l e y'a [1]), dwutlenek selenu winien przede wszystkim utleniać te grupy, lub wyłącznie tylko jedną z nich, jak to ma miejsce w wypadku 1-mentenu [2]), lub 3-mentenu [3]). Dwie grupy metylowe (w położ. 7,9) limonenu także zajmują alfa położenie do wiązań podwójnych, nasuwa się przeto pytanie, czy te grupy metylowe będzie również utleniał dwutlenek selenu, wbrew regule R i l e y'a, jak to stwierdziłem w wypadku pinenu [4])?

Jeśli grupy metylowe limonenu (w położ. 7,9) istotnie mogą ulegać utlenieniu dwutlenkiem selenu, zachodzi przeto możliwość czterokierunkowości reakcji utlenienia limonenu, przy tym mogą powstać (o ile izomeryzacja limonenu nie ma tu miejsca) następujące alkohole, względnie ich dalsze produkty utlenienia (aldehydy, ketony);

---

*) Praca częściowo referowana na IV Zjeździe Chemików Polskich w Wilnie (1938 r.).



p-mentadien-1,8-ol-9 | p-mentadien-1,8-ol-6 karweol | p-mentadien-1,8-ol-7 dwuhydrokuminowy | p-mentadien-1,8-ol-3 izo-piperytenol

Literatura poświęcona powyższemu zagadnieniu jest bardzo szczupła. Borgwardt i Schwenk[5]) utleniali dwutlenkiem selenu optycznie nieczynną odmianę limonenu — dwupenten, nie podali jednak szczegółowych wyników swych badań, wobec czego sprawa ta po dzień dzisiejszy pozostaje otwarta i wymaga wyjaśnienia, toteż w tym przekonaniu podjąłem się niniejszej pracy, mając jeszcze na względzie stwierdzenie, czy limonen, tak jak i inne terpeny, pod wpływem dwutlenku selenu będzie dawał połączenia selenowe i jakiego typu?

Utlenienie limonenu dwutlenkiem selenu prowadziłem analogicznie, jak utlenienie nopinenu[6]), biorąc $^1/_2$ mola SeO_2 na 1 mol limonenu.

Rozdzielenie produktów reakcji uskuteczniłem za pomocą pary wodnej, zbierając produkty lotne i nielotne z parą wodną. Lotne z parą wodną produkty utlenienia limonenu, po oddzieleniu od wody, osuszyłem na siarczanie sodowym i poddałem destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem.

W destylacie otrzymałem produkty reakcji utlenienia (obok niezmienionego limonenu). Produkty reakcji utlenienia limonenu zadałem nasyconym roztworem siarczynu sodowego, rozdzielając je na dający połączenia siarczynowe (aldehydy, ketony) i alkohole, nie dające połączenia siarczynowego.

Po rozłożeniu połączenia siarczynowego, otrzymałem płynną substancję, którą poddałem utlenieniu tlenkiem srebra, celem oddzielenia aldehydów od ew. ketonów. W wyniku utlenienia płynnej substancji tlenkiem srebra otrzymałem kwas top. 56—57°, o składzie $C_{10}H_{14}O_2$. Pozostałość, nieutlenioną tlenkiem srebra, zadałem chlorowodorkiem semikarbazydu, otrzymując semikarbazon top. 205° (rozkład), o składzie: $C_{11}H_7ON_3$; dalsze spostrzeżenia wykazały, że semikarbazon top. 205° nie jest pochodną aldehydu, który tlenkiem srebra utlenia się na kwas top. 56—57°, lecz jest ketonową pochodną alkoholu, niżej wrzącego (68—68,5° ciś. 2 mm), powstałego przez utlenienie limonenu dwutlenkiem selenu. Aldehyd zaś, utleniający się tlenkiem srebra na kwas top. 56—57° jest pochodną alkoholu wyżej wrzącego (79—81° ciś. 2 mm). Semikarbazon, przygotowany z powyższego

aldehydu, posiadał taki sam skład $C_{11}H_{17}ON_3$, co i semikarbazon ketonu, lecz inną temperaturę topnienia 199° (bez rozkładu).

W powyższy sposób stwierdziłem, że dwutlenek selenu utlenia limonen w dwu conajmniej kierunkach, czego dowodem są wyżej otrzymane: aldehyd i keton, które, jak się później okazało są pochodnymi dwu różnych alkoholi, otrzymanych przez utlenienie limonenu.

Produkty, lotne z parą wodną, nie dające połączenia siarczynowego, poddałem wielokrotnemu frakcjonowaniu pod zmn. ciś., wyosabniając dwa związki: a) niżej wrzący (68—68,5° ciś. 2 mm), b) wyżej wrzący (79—81° ciś. 2 mm.). Okazało się, że związek niżej wrzący był jednorodnym, zaś związek wyżej wrzący zawierał zawsze ślady związku niżej wrzącego. Związki niżej i wyżej wrzące były alkoholami izomerycznymi, o składzie $C_{10}H_{16}O$. Z bezwodnikiem kwasu ftalowego dawały kwaśne estry ftalowe, o składzie $C_{18}H_{20}O_4$; ftalan niżej wrzącego alkoholu top. 128—9°, ftalan wyżej wrzącego alkoholu top. 90—91°. Alkohol niżej wrzący dawał fenylouretan, o składzie $C_{17}H_{20}O_2N$, top. 129°, oraz naftylouretan top. 105—6°. Fenylouretan i naftylouretan z alkoholu wyżej wrzącego były ciekłe.

Kwas chromowy alkohol niżej wrzący utleniał na keton, którego semikarbazon top. 205° (rozkł.) i posiadał skład $C_{11}H_{17}ON_3$. Alkohol wyżej wrzący utleniał się kwasem chromowym na aldehyd, semikarbazon aldehydu top. 199° (bez rozkł.) i posiadał skład $C_{11}H_{17}ON_3$. Tlenek srebra utleniał aldehyd na kwas top. 56—57° o składzie $C_{10}H_{14}O_2$, analogiczny z kwasem, otrzymanym przez utlenienie tlenkiem srebra produktu z połączenia siarczynowego (patrz wyżej). Na podstawie powyższych danych, należy przyjść do wniosku, że alkohol niżej wrzący jest alkoholem drugorzędowym, gdy tymczasem alkohol wyżej wrzący jest alkoholem pierwszorzędowym. Budowa tych alkoholi bezpośrednio nie została ustalona, lecz jeśli założymy, że limonen, o ile nie ulega izomeryzacji pod wpływem dwutlenku selenu, może utleniać się w czterech kierunkach, dając cztery różne alkohole (patrz strona 302), przy czym te dwa alkohole, które otrzymałem w niniejszej pracy, nie są, ani karweolem (p-mentadien-1,8-olem—6)[7]), ani też alkoholem dwuhydrokuminowym (p-mentadien-1,8-olem—7)[8]), na co wskazują stałe fizyczne tych alkoholi, oraz ich pochodne, to pozostaje możliwość, że alkohol niżej wrzący, jako drugorzędowy jest p-mentadien-1,8-olem—3, alkohol zaś wyżej wrzący, jako pierwszorzędowy jest p-mentadien-1,8-olem—9. Czyli w tym wypadku musiały ulec utlenieniu węgle 3 i 9 limonenu. O ile to przypuszczenie jest słuszne, to utlenienie grupy metylowej w położ. 9 było by drugim wypadkiem odchylenia od reguły Riley'a.

Należy nadmienić, że aldehyd, powstały z ew. p-mentadien-1,8-olu-9, nie jest identyczny z p-mentadien-1,8-alem-9, otrzymanym przez Wallacha, Schmitza[9]), z czego wynika, że albo wzór tego aldehydu

(p-mentadien-1,8-alu-9), podany przez W a l l a c h a nie jest słuszny (W a l l a c h podaje trzy różne wzory) i takowy jest innym związkiem, aniżeli p-mentadien-1,8-ol-9, otrzymany przeze mnie, albo o ile zachodzi izomeryzacja limonenu pod wpływem dwutlenku selenu, p-mentadien-1,8-al-9 wcale nie powstaje w tym wypadku z limonenu. Jeśli izomeryzacja limonenu nie ma tu miejsca, to otrzymany przeze mnie ew. p-mentadien-1,8-ol-9, jest nowym alkoholem terpenowym.

Co się zaś tyczy alkoholu drugorzędowego, powstałego przez ew. utlenienie węgla w limonenie przez dwutlenek selenu, to takowy alkohol winien być izo-piperytenolem (p-mentadien-1,8-olem-3) z którego powstaje izopiperytenon N a v e s a i Papaziana [10]), jakkolwiek istnieje różnica między izopiperytenonem, a pochodnymi ketonowymi, otrzymanymi przeze mnie, wobec czego sprawa ta wymaga jeszcze dokładnego wyjaśnienia.

Przechodząc z kolei do produktów nielotnych z parą wodną, otrzymanych przy działaniu dwutlenku selenu na limonen, należy zaznaczyć, że stanowiły one masę przeźroczystą barwy pomarańczowej, o konsystencji miodu. Przy staniu, z powyższej masy wydzielał się selen. Próba wyosobnienia z powyższej masy kryształów, czy to przez wymrażanie, czy też przez odwirowanie — nie dała pozytywnych wyników.

Pod wpływem organicznych rozpuszczalników — eteru, etanolu, estru octowego i in. z powyższej masy obficie wydzielał się selen (nie ilościowo).

Ponieważ nie udało się wyosobnić, z nielotnych z parą wodną związków selenowych limonenu w stanie czystym, przeto przeprowadziłem analizę orientacyjną surowego produktu. Powyższa analiza orientacyjna wykazała, że prócz selenu, węgla i wodoru, nielotne z parą wodną połączenia selenowe limonenu zawierają także tlen, a więc są związkami selenowymi o innej budowie, aniżeli selenki terpenowe i posiadają skład bliski wzorowi: $(C_{10}H_{15}SeO)_x$. Budowę surowego związku selenowego limonenu próbowałem określić metodą bromowania, która tym razem całkowicie zawiodła, gdyż pod wpływem bromu, selen wytrącał się częściowo, brom zaś prawdopodobnie przyłączał się do podwójnych wiązań limonenu i w wyniku powstawała mieszanina produktów, których nie można było rozdzielić.

Surowy związek selenowy limonenu, ogrzewany z etanolowym roztworem wodorotlenku potasowego obficie wydzielał selen. Powstałe produkty reakcji odpędziłem z parą wodną i po oddzieleniu destylatu od wody, produkty reakcji osuszyłem na siarczanie sodowym i poddałem frakcjonowaniu pod zmniejszonym ciśn., zbierając dwa alkohole: niżej i wyżej wrzący, które na podstawie dokładnej charakterystyki (estry ftalowe, fenylouretan, prod. utlenienia) okazały się identycznymi z alkoholami niżej i wyżej wrzącym, otrzymanymi z limonenu, przez utlenienie takowego dwutlenkiem selenu.

Stwierdziłem przy tym, że jedna z wyższych frakcji, otrzymana przez działanie alkoholowego roztworu KOH na surowy związek selenowy limonenu, przy staniu wydzielała kryształy, top. 117—118°, analiza których wykazała, że posiadają skład $(C_{10}H_{15}SeO)x$ a więc taki sam, jaki posiadają w przybliżeniu surowe związki selenowe limonenu. Małe ilości wyosobnionych kryształów nie pozwoliły na ich dokładną charakterystykę.

Piroliza surowego związku selenowego, przeprowadzona pod ciś. zmn. wykazała, że tą drogą powstaje tylko jeden alkohol, identyczny z alkoholem wyżej wrzącym, otrzymanym przez utlenienie limonenu dwutlenkiem selenu; niżej wrzącego alkoholu — odpowiednika bezpośrednio otrzymanego z limonenu, w produktach pirolizy nie znaleziono.

Streszczając powyższe widzimy, że nielotne z parą wodną surowe związki selenowe limonenu, dzięki rozbudowie, za pomocą etanolowego roztworu KOH na dwa alkohole, zawierają co najmniej dwa połączenia selenowe, o nieustalonej bliżej budowie, o wzorze $(C_{10}H_{15}SeO)x$. Nie zostało ustalone, ze względu na małe ilości, odpowiednikiem jakiego alkoholu jest związek selenowy top. 117—118°, jak również nie wiadomo, dlaczego piroliza surowego połączenia selenowego limonenu prowadzi do powstania tylko jednego alkoholu, gdy tymczasem alkoholowy KOH rozbudowuje surowe związki selenowe limonenu do 2 alkoholi.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Utlenienie limonenu. 544 g limonenu (t. wrz. 175—176°, $D\frac{18}{18}=0{,}8450$, $[\alpha]_D = +123{,}07^0$, n_D^{18} 1,4744) ogrzewałem w kolbie z chłodnicą zwrotną na kąpieli wodnej (60°), ustawicznie wkraplając alkoholowy roztwór dwutlenku selenu (222 g SeO_2 w 400 g etanolu). Po całkowitym wkropleniu roztworu dwutlenku selenu, reagującą mieszaninę ogrzewałem przez 4 godz. Po ostudzeniu, strącony w czasie reakcji selen (18 g) odsączyłem, produkty reakcji odpędziłem z parą wodną, rozdzielając je na lotne i nielotne z parą wodną.

Produkty reakcji, lotne z parą wodną składały się ze 186 g niezmienionego limonenu i 57 g produktów utlenienia limonenu, wrzących w temp. 100—125° pod ciś. 12 mm. Pozostałość w kolbie destylacyjnej, (414 g) nielotna z parą wodną, stanowiła masę przeźroczystą, barwy pomarańczowej, o konsystencji miodu.

Produkty utlenienia limonenu dwutlenkiem selenu, lotne z parą wodną zadałem nasyconym roztworem siarczynu sodowego i skłócałem na trzęsawce przez 8 godz. Po rozłożeniu połączenia siarczynowego, otrzymałem 1,9 g płynnego związku, wrząc. 98—101° pod ciś. 11 mm. ($\alpha_D = 85^0$,

$n_D^{16} = 1{,}49815$, $D\frac{18}{18} = 0{,}9577$). Związek ten dawał intensywne zabarwienie z kwasem fuksyno-siarkawym, oraz redukował amoniakalny roztwór wodorotlenku srebra, wobec czego utleniłem go tlenkiem srebra, otrzymując kwas top. 56—57°, pozostałość (0,9 g) nieutlenioną tlenkiem srebra zadałem chlorowodorkiem semikarbazydu i octanem sodowym. Powstały semikarbazon top. 205° (rozkł.).

Analiza semikarbazonu 0,1358 g subst. 25,5 ccm N_2; temp. 23,3°, 731 mm obliczono: $C_{11}H_{17}ON_3$ N = 20,29%, otrzymano N = 20,43%.

Produkty lotne z parą wodną, nie dające połączenia siarczynowego po osuszeniu na siarczanie sodowym, pięciokrotnie frakcjonowałem pod zmn. ciś. Wyniki 5-go frakcjonowania:

Frakcja	Ciśnienie	Temperat. wrzenia	Ilość w g.	Skręcalność (α_D^{25})
1	2 mm.	66—68°	2,7	13,0°
2	„	68—68,5°	7,5	9,0
3	„	68,5—69°	3,0	11,8
4	„	69—72°	2,0	20,2
5	„	72—73°	1,5	24,4°
6	„	73—75°	2,5	34,0
7	„	75—79°	4,8	49,0
8	„	79—81°	6,8	61,0
9	„	81—82°	1,5	68,4
10	„	82—89°	1,0	73,0
11	„	89—92°	1,5	80,0
12	„	92—93°	2,7	91,0
13	„	93—95°	1,2	94,0

Frakcja 2 posiadała t. wrz. 68—68,5° pod ciś. 2 mm, $\alpha_D^{23} = 9°$, $n_D^{22} = 1{,}49434$, $D\frac{18}{18} = 0{,}9529$, energicznie odbarwiała nadmanganian i przyłączała brom.

Analiza fr. 2 0,2445 g subst. 0,7091 g CO_2 i 0,2278 g H_2O obliczono: $C_{10}H_{16}O$ C=78,95%, H=10,53%, otrzymano: C=79,09, H=10,35.

Fenylouretan z fr. 2. 1,2 gr. prod. fr. 2 zadano 1,5 g izocianianu fenylu i ogrzewano w zalutowanej rurce na łaźni wodnej (60°) 5 godz. Fenylouretan, po krystalizacji z benzenu + benzyny top. 129°.

Analiza fenylouretanu 0,1441 g subst. 7,2 ccm N_2, temp. 21°, 744,6 mm obliczono: $C_{17}H_{20}O_2N$ N=5,19%, otrzymano N=5,59%.

Naftylouretan z fr. 2 1,5 g prod. fr. 2. zadałem 1,85 g izocyjanianu naftylu. Po 3-dniowym staniu na zimno, wyosobniłem naftylouretan, który po krystalizacji z etanolu top. 105—106°.

Utlenienie fr. 2 kwasem chromowym 3 g prod. fr. 2 rozpuściłem w 12 g kwasu octowego i małymi porcjami dodawałem dwuchromian sodowy (1,97 g). Po utlenieniu, odpędziłem kwas octowy, pozostałość wyekstrahowałem eterem. Wyciąg eterowy zobojętniłem i po osuszeniu na siarczanie sodowym, odpędziłem eter. Pozostałość, po odpędzeniu eteru, posiadała t. wrz. 108—112° pod ciś. 17 mm (1,6 g). Powstały z utlenienia fr. 2 produkt nie redukował amoniakalnego roztworu wodorotlenku srebra, ani nie barwił kwasu fuksyno-siarkawego. Przygotowałem z produktu utlenienia 2 fr. semikarbazon.

Semikarbazon przygotowałem metodą zwykłą, wychodząc z 1,5 g produktu fr. 108—112° pod ciś. 17 mm. Powstały semikarbazon, po krystalizacji z wodnego etanolu top. 205° (rozkład).

Analiza semikarbazonu 0,1342 g prod. 25,2 ccm N_2 t=24,2°, 732 mm. obliczono: $C_{11}H_{17}ON_3$ N=20,29%, otrzymano N=20,38%.

Ftalan z fr. 2. 1,5 g produktu fr. 2 rozpuściłem w 10 g ksylenu i ogrzewałem w 130° z 1,5 g bezwodnika ftalowego w ciągu 6 godz. Powstały kwaśny ester ftalowy, po krystalizacji z eteru + eteru naftowego top. 129—130°.

Analiza ftalanu z fr. 2. 0,2037 g subst. 0,5365 g CO_2 i 0,1205 g H_2O. obliczono: $C_{18}H_{20}O_4$ C=72%, H=6,66%, otrzymano: C=71,83%, H=6,57%.

Frakcja 8 posiadała: temp. wrz. 79—81° pod ciś. 2 mm., $\alpha_D^{22} = 61°$, $n_D^{22} = 1{,}50313$, $D\frac{18}{18} = 0{,}9784$.

Analiza fr. 8. 0,2794 g subst. 0,8074 g CO_2 i 0,2590 g H_2O. obliczono: $C_{10}H_{16}O$ C=78,95%, H=10,53%, otrzym.: C=78,81%, H=10,3%.

Ftalan z fr. 8. 1 g prod. fr. 8 rozpuściłem w 10 g ksylenu i ogrzewałem w 1 g bezwodnika kwasu ftalowego w t. 130° przez 5 godz. Wyosobniłem d w a produkty reakcji: małe ilości top. 128—9°, trudnorozpuszczalnego w mieszaninie eteru + eteru naftowego, duże ilości prod. top. 90—91° łatwo rozpuszczalnego w mieszaninie eter + eter naftowy.

Analiza ftalanu top. 90—91° 0,1920 g subst. 0,5058 g CO_2 i 0,1136 g H_2O; obliczono: $C_{18}H_{20}O_4$ C=72%, H=6,66%, otrzymano: C=71,85%, H=6,57%.

Fenylouretan z fr. 8 przygotowałem w zwykły sposób, ciekły.

Naftylouretan z fr. 8 ciekły.

Utlenienie fr. 8 kwasem chromowym 4,8 produktu fr. 8 rozpuściłem w 20 g kwasu octowego i do powyższego roztworu dodawałem małymi porcjami drobno-sproszkowany dwuchromian sodowy (3,15 g). Po wyosobnieniu w zwykły sposób obojętnych produktów utlenienia, takowe przefrakcjonowałem pod ciś. 2 mm, zbierając frakcje: 72—73° (0,2 g), 73—74° (0,9 g), 74—78° (0,6 g). Frakcja wrz. 73—74 pod ciś. 2 mm posiadała stałe fizyczne: $\alpha_D^{18} = 71^0$ $n_D^{19} = 1{,}4978$, oraz redukowała amoniakalny roztwór wodorotlenku srebra, a z kwasem fuksyno-siarkawym dawała intensywne zabarwienie. Z fr. 73—74° przygotowałem w zwykły sposób semikarbazon, który po krystalizacji z etanolu top. 199—199,7° (bez rozkł.).

Analiza semikarbazonu top. 199 0,0980 g subst. 18,2 ccm N_2 w temp. = 24,5°, pod ciś. 732 mm. Obliczono dla: $C_{11}H_{17}ON_3$ N=20,29%, otrzymano N=20,13%.

Utlenienie tlenkiem srebra fr. 73—74° pod ciś. 2 mm. 0,5 g produktu zadano 5 g tlenku srebra wobec kilku kropli amoniaku i utleniano na zimno 7 dni. Po odsączeniu nadmiaru tlenku srebra, przesącz zadano roztworem NaCl i po usunięciu chlorku srebra, roztwór zadano rozcieńczonym kwasem solnym, wyosobniony produkt reakcji — kwas, po krystalizacji z wodnego metanolu (1:1) top. 56—57°.

Analiza kwasu top. 56—57° 0,1505 g subst. 0,4004 g CO_2 i 0,1151 H_2O obliczono dla $C_{10}H_{14}O_2$ C=72,28%, H=8,43%, otrzymano C=72,55% H=8,49%.

Frakcja 12 posiadała temp. wrz. 92 — 93° (2 mm); $\alpha_D^{22} = 91^0$ $n_D^{22} = 1{,}50561$ $D\frac{18}{18} = 0{,}9933$, energicznie odbarwiała nadmanganian i przyłączała brom, zawierała ślady selenu, dlatego też, jako produkt niejednorodny badana nie była.

Badanie produktów nielotnych z parą wodną. Pozostałość w kolbie destylacyjnej, po odpędzeniu produktów lotnych z parą wodną, oddzieliłem od wody i suszyłem w temp. pokojowej w eksykatorze próżniowym. Wszelkie usiłowania wyosobnienia z tej masy substancji krystalicznej zawiodły, ani wymrażanie, ani próby odwirowywania nie dały żadnych wyników. Poddany przeto został analizie produkt surowy.

Analiza surowego produktu, nielotnego z parą wodną. I. 0,2954 g subst. 0,5717 g CO_2 i 0,1874 g H_2O. II. 0,3487 g subst. 0,6760 g CO_2 i 0,2234 g H_2O. III. 0,5173 g subst. 0,1698 g Se . obliczono dla $(C_{10}H_{15}OSe)_x$ C=52,18%, H=6,52%, Se=34,34. otrzymano: I C=52,78%, H=7,05%, II C=53,13% H=7,12%, III Se=32,8.

Działanie alkoholowego roztworu KOH na surowe produkty, nielotne z parą wodną. 200 g surowych produktów, nielotnych z parą wodną rozpuściłem w małej ilości etanolu i do tego roztworu dodałem 70 g KOH,

rozpuszczonego w 630 g etanolu. Powyższą mieszaninę ogrzewałem na łaźni wodnej, w ciągu 2 godz. Produkty reakcji rozdzieliłem z parą wodną na lotne i nielotne. Lotne z parą wodną produkty reakcji (24 g), po oddzieleniu wody i osuszeniu na siarczanie sodowym rozfrakcjonowałem pod ciś. 3 mm, zbierając następujące frakcje: 1. 70—90° (1,2 g) $\alpha_D^{20}=32^0$, 2. 90-95° (kilka kropli), 3. 95—100° (5 g) $\alpha_D^{20}=62^0$, $n_D^{20}=1{,}50372$, 4. 100—110° (5,5 g) $\alpha_D^{20}=82^0$, 5. 110—120° (3,5 g), $\alpha_D^{20}=94^0$ $n_D^{20}=1{,}50721$, 6. 120—130° (2,8 g). Z frakcji 6, przy staniu wypadł związek krystaliczny, który po krystalizacji z benzenu + benzyny top. 117—118° oraz zawierał selen.

Analiza związku top. 117—118°: I — 0,1810 g substancji 0,3513 g CO_2 i 0,1117 g H_2O; II — 0,1352 g substancji 0,0467 g Se. obliczono dla $(C_{10}H_{15}SeO)x$; C=52,18%, H=6,52%, Se=34,34%; otrzymano: I — C=52,93%, H=6,85%, II — Se=34,54%.

Frakcja 1, otrzymana z lotnych z parą wodną produktów działania KOH w etanolu na surowe związki selenowe limonenu posiadała t. wrz. 70—90° pod ciś. 3 mm, $\alpha_D^{20}=32^0$ $n_D^{20}=1{,}49721$. Z frakcji tej przygotowałem fenylouretan i kwaśny ester ftalowy.

Nielotne z parą wodną produkty działania alkoholowego KOH na surowe związki selenowe limonenu, otrzymane po oddzieleniu lotnych, w ilości 125 g ponownie ogrzewałem z alkohol. roztworem KOH jak wyżej, wyosabniając po skończonej reakcji 15 g, lotnych z parą wodną, które pod ciś. 4 mm. rozfrakcjonowałem: 1. 80—90° (k. kropli), 2. 90—120° (1,5 g); $\alpha_D^{20}=65^0$, 3. 120—125° (1,5 g); $\alpha_D^{20}=84^0$, 4. 125—135° (5,2 g). Z ostatniej frakcji wypadły kryształy, które po krystalizacji z benzyny + benzenu top. 117—118° i zawierały w swym składzie selen.

Fenylouretan z fr. 1 lotnych z parą wodną produktów działania KOH w etanolu, przygotowałem z 0,5 g produktu fr. 1, zadając 0,5 g izocyjanianu fenylu i ogrzewając na łaźni wodnej, w zalutowanej rurce przez 5 godz. w temp. 60°.

Powstały fenylouretan przekrystalizowałem z benzenu + benzyny, top. 128—129°.

Analiza fenylouretanu 0,2600 g subst. 12,9 ccm N_2, t=19,5°, 745 mm. obliczono dla $C_{17}H_{20}O_2N$ N=5,19%, otrzym. N=5,59%.

Ftalan z frakcji 1. 0,7 g prod. fr. 1 ogrzewałem z 0,7 g bezwodnika ftalowego w roztworze 5 g ksylenu w ciągu 5 g (130°). Wyosobniony kwaśny ester ftalowy, po krystalizacji z benzenu + benzyny top. 128—129°.

Analiza ftalanu. 0,1600 g subst. 0,4216 g CO_2 i 0,0964 g H_2O obliczono $C_{18}H_{20}O_4$ C=72%, H=6,66%, otrzym. C=71,81%, H=6,7%.

Frakcja 3 otrzymana przez działanie KOH (w etanolu) na surowe związki selenowe limonenu: t. wrz. 3 mm. 95—100°, $\alpha_D = 62^0$ $n_D^{20} = 1{,}50372$. Z tej frakcji przygotowałem ftalan, jak również poddałem ją utlenieniu kwasem chromowym.

Ftalan z fr. 3 przygotowałem z 2,5 g prod. fr. 3; 2,5 g bezwodnika ftalowego w 10 g ksylenu przez ogrzewanie powyższej mieszaniny przez 5 godzin (130°). Wyosobniłem dwa kwaśne estry ftalowe: małe ilości ftalanu top. 128—9°, duże ilości ftalanu top. 90—91°.

Analiza ftalanu top. 90—91° 0,1715 g subst. 0,4537 g CO_2 i 0,1039 g H_2O. obliczono dla $C_{18}H_{26}O_4$ C=72%, H=6,66%, otrzymano C=72,15%, H=6,73%.

Utlenienie fr. 3 kwasem chromowym. 2,5 g prod. fr. 3 rozpuściłem w 7,5 g kwasu octowego i utleniałem przez 20 m. 1,7 g. dwuchromianu sodu. Po usunięciu kwasu octowego, produkt reakcji wyekstrahowałem eterem, zobojętniłem wyciąg eterowy i po osuszeniu na siarczanie sodowym, produkt reakcji przedestylowałem pod ciś. 16 mm. 110—115° (1,2 g) $\alpha_D^{20} = 1{,}49607$. Frakcja ta posiadała wybitne cechy aldehydowe: redukowała amoniakalny roztwór AgOH i intensywnie barwiła kwas fuksyno-siarkawy.

Semikarbazon przygotowałem z produktu wrz. 110—115° pod ciś. 16 mm w sposób zwykły. Po krystalizacji t. top. semikarbazonu 199—199,5°.

Analiza semikarbazonu 0,1111 g substancji 20,6 ccm N_2, t=25° ciśn. 732 mm. obliczono dla $C_{11}H_{17}ON_3$ N=20,29%, otrzymano N=20,05%.

Utlenienie tlenkiem srebra frakcji 110—115° (ciś. 16 mm) przeprowadziłem w sposób zwykły (patrz wyżej). W wyniku reakcji otrzymałem kwas top. 56—57°, taki sam, jaki powstaje przy utlenieniu tlenkiem srebra produ. utlenienia 8 fr. zapomocą kwasu chromowego.

Piroliza surowego związku selenowego, nielotnego z parą wodną, powstałego z limonenu. 34 g pow. związku ogrzewałem w temp. 220° pod ciś. 20 mm. Następowało zciemnienie substancji wraz z wydzieleniem selenu. W wyniku pirolizy otrzymałem 11,2 g produktów, które poddałem frakcjonowaniu pod ciś. 3 mm. 1. 80—95° (1,2 g) $\alpha_D^{20} = 47{,}4^0$, 2. 95—110° (1,5 g) $\alpha_D^{20} = 61{,}6^0$, 3. 110—125 (5 g) $\alpha_D^{20} = 63^0$.

Ftalan z fr. 110—125° pod ciś. 3 mm. przygotowałem w zwykły sposób. Otrzymany kwaśny ester ftalowy, po krystalizacji top. 90—91°.

Analiza ftalanu 0,1314 g subst. 0,3475 g CO_2 i 0,0784 g H_2O. obliczono $C_{18}H_{26}O_4$ C=72%, H=6,66%, otrzym. C=72,12%, H=6,63%.

STRESZCZENIE WYNIKÓW.

Działając dwutlenkiem selenu na limonen, otrzymałem obojętne produkty utlenienia oraz związki selenowe.

Obojętne produkty utlenienia zawierały dwa izomeryczne alkohole o składzie $C_{10}H_{10}O$: a) niżej wrzący 68—68,5° (ciś. 2 mm) alkohol drugorzędowy, b) wyżej wrzący 79—81° (ciś. 2 mm) — alkohol pierwszorzędowy. Z alkoholu niżej wrzącego otrzymano: kwaśny ester ftalowy top. 128—129°, fenylouretan top. 129°, naftylouretan top. 105—106°. Kwas chromowy utlenia niżej wrzący alkohol na keton, którego semikarbazon top. 205° (z rozkł.). Z alkoholu wyżej wrzącego otrzymałem: kwaśny ester ftalowy top. 90—91°. Kwas chromowy utlenia alkohol wyżej wrzący na aldehyd, którego semikarbazon top. 199° bez rozkł.). Tlenek srebra utlenia powyższy aldehyd na kwas o składzie $C_{10}H_{14}O$ top. 56—57°. Budowa obu tych alkoholi nie została bliżej poznana, jednak nie są one ani p-mentadien-1,8-olem-6, (karweol), ani też p-mentadien-1,8-olem-7 (dwuhydrokuminowy). Są to prawdopodobnie dwa alkohole terpenowe, które mogłyby powstać z limonenu, skoro dwutlenek selenu utlenił węgle 3 i 9, nie powodując izomeryzacji limonenu.

Związki selenowe składały się z mieszaniny kilku produktów, których nie udało się, ani wyosobnić w stanie czystym, ani też rozdzielić. Analiza orientacyjna surowego produktu selenowego z limonenu wskazała na skład związku bliski wzorowi $(C_{10}H_{15}OSe)_x$. Temu samemu wzorowi ś c i ś l e odpowiada związek selenowy, wyosobniony w stanie czystym (top. 117—118°), podczas rozbudowy surowych związków selenowych limonenu, za pomocą alkoholowego roztworu KOH. Surowe związki selenowe limonenu, pod wpływem etanolowego roztworu KOH rozbudowują się na dwa alkohole, identyczne z alkoholami, powstającymi bezpośrednio przy utlenieniu limonenu SeO_2. Nie zostało udowodnione na jaki alkohol rozbudowuje się czysty związek selenowy limonenu top. 117—118°. Piroliza surowego związku selenowego limonenu prowadzi do **jednego** alkoholu, identycznego z alkoholem wyżej wrzącym, otrzymanym przez bezpośrednie utlenienie limonenu. Powstałe z limonenu związki selenowe, jako zawierające tlen, różnią się od znanych selenków grupy terpenowej.

Zakłady Chemii Organicznej
Uniwersytetu Stefana Batorego w Wilnie
i Mikołaja Kopernika w Toruniu.

Résumé.

L'action de l'oxyde de selénium sur le limonène conduit à la formation de produits neutres d'oxydation et de composés selénieux. Les produits neutres d'oxydation contiennent deux alcools isomériques $C_{10}H_{16}O$, notammement: a) un alcool secondaire bouillant à 68—68,5° sous 3 mm. Oxydé par l'acide chromique il forme une cètone (La semicarbazone fond à 205°); l'ether phtalique, preparé à partir de cet alcool fond 128—129°. b) un alcool primaire bouillant à 79—81° sous 3 mm. Celui-ci oxydé par l'acide chromique forme une aldehyde (dont la semicarbazone fond à 199°). Cette aldehyde oxydée par l'oxyde d'argent conduit à un acide $C_{10}H_{14}O_2$ fondant à 56—57°.

Les constantes physiques et les proprietés chimiques de ces deux alcools sont autres, que celles du p-mentadien-1,8-ol-6 (carvéol) ou le p-mentadien-1,8-ol-7 (alcool dihydrocuminique). Ce sont deux alcools terpeniques, qui se forment, lorsque le carbone 3 et 9 du limonène est oxydé par SeO_2.

Les composés selenieux bruts, soumis à l'action d'une solution alcoolique de KOH, donnent deux alcools les mêmes, que ceux qui se forment pendant l'oxydation du limonène par l'oxyde de selénium, et en outre un composé selénieux de formule $(C_{10}H_{15}SeO)x$ fondant à 117—118°. La pyrolyse de composés selenieux bruts a pour résultat la formation d'un seul, d'un alcool, identique avec celui mentionné sous b). Les composés selénieux, obtenus à partir du limonène, contiennent de l'oxygène et forment un groupe different de celui les seléniures terpeniques.

Laboratoires de Chimie Organique
de l'Université Stefan Batory de Wilno
et Nicolas Kopernik de Toruń.

PRZYPISY

1) H. L. Riley, J. F. Morley i N. A. C. Friend, J. Chem. Soc. 1875 (1932). 2) E. Borgwardt i E. Schwenk J. Am. Chem. Soc. 56 1185 (1934). 3) W. Zacharewicz, Roczniki Chem. 22, 68 (1948). 4) W. Zacharewicz, Roczniki Chem. 16 290. (1936). 5. Schering Kahlbaum A. G. Berlin, C. II, 1933. 3481 E. Borgwardt i E. Schwenk. 6. W. Zacharewicz, Roczniki Chem., 17 630 (1937). 7) Treibs, Schmidt, Ber. 61 459 (1928), Robert G. Johnson J. Read C. I 1934, 3340, J. Wolker C. II 1935 3924. 8) Semmler, Ber. 44, 54 i 816 (1911), 9) O. Wallach, Schmitz, A. 345, 132. 10) Y. R. Naves G. Papazian, C. I. 1943, 519.

BARBARA SKOWROŃSKA

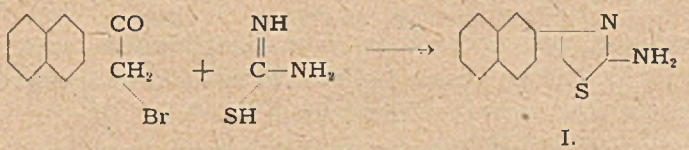
STUDIA SYNTETYCZNE W GRUPIE POŁĄCZEŃ TYPU TIAZOLU

LES ÉTUDES SYNTHETIQUES SUR LES COMPOSÉS DU TYPE DE THIAZOL

(Otrzymano dn. 24. XII. 1948).

Duże zainteresowanie, jakie w ostatnich latach obudziły połączenia tiazolowe usprawiedliwia fakt, że wiele z tych związków należy do substancji fizjologicznie czynnych. W związku z badaniami przeprowadzonymi w tym kierunku w Zakładzie Biologii U. J. i chęcią dostarczenia temu Zakładowi nowych materiałów chemicznych, podjęłam próby nad syntezą nieznanych dotąd połączeń, zawierających w rdzeniu tiazolu grupę naftylową jako podstawnik.

Stosując ogólną metodę otrzymywania pochodnych tiazolu, polegającą na reakcji między tioamidami kwasowymi (lub tiomocznikiem) a α-chlorowco-ketonami lub -aldehydami) [1]), poddałam kondensacji bromometylo-α-naftyloketon z tiomocznikiem, uzyskując przez stopienie składników w temperaturze łaźni wodnej 2-amino-β-naftylotiazol w postaci bromowodorku (bezbarwne igły o t. t. 271° z rozkł.), z niego zaś działaniem ługu wolny 2-amino-4-β-naftylotiazol (I) (bezbarwne igły z benzenu o t. t. 153°—154°):

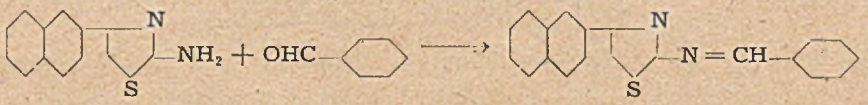


I.

Związek ten rozpuszcza się dobrze w eterze, benzenie, alkoholu, nie roztwarza się natomiast w wodzie. Działaniem rozcieńczonych kwasów przechodzi na gorąco do roztworu, z którego po oziębieniu krystalizują odpowiednie sole reagujące w roztworze kwaśno na skutek hydrolizy. Z kwasem pikrynowym tworzy 2-amino-4-β-naftylotiazol żółte, krystaliczne połączenie addycyjne (igły o t. t. 236° z rozkł.)

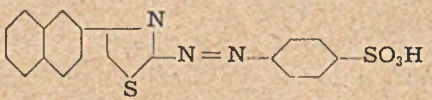
Obecność grupy aminowej w badanym związku mogłam stwierdzić działając nań bezwodnikiem octowym i uzyskując w tej reakcji acetylopochodną w postaci bezbarwnych igieł o t. t. 236°—237°. Nie powiodły się natomiast próby zdwuazowania grupy aminowej i jej wymiana na chlorowiec. Siarczan związku I nie ulega zmianie pod działaniem azotynu sodowego.

W dalszym ciągu studiowałam reakcje kondensacji związku I z benzaldehydem dążąc do wytworzenia leukozasady typu trójfenylometanowego (zieleni malachitowej). Na podstawie szeregu prób przeprowadzonych w różnych warunkach i wobec różnych środków kondensujących stwierdziłam, że wszystkie prowadzą do uzyskania tylko odpowiedniej zasady Schiffa (II) o t. t. 260°—261°:



II.

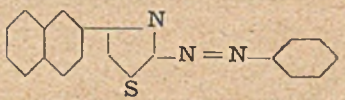
Połączenie I wykazuje, podobnie jak to już dawniej zauważono u aminotiazoli, zdolność sprzęgania ze związkami dwuazoniowymi. Reakcja ze związkiem I przebiega jednak, jak mogłam stwierdzić, anormalnie, sprzęganie nie zachodzi bowiem w położeniu 5, jakby się tego należało spodziewać, ale przy węglu 2, przy czym znajdująca się tam grupa aminowa ulega wyeliminowaniu. Zjawisko rugowania podstawnika kopulatora, niezaobserwowane dotąd u połączeń tiazolowych, stwierdziłam badając krystaliczny, pomarańczowy związek (III) otrzymany przy sprzęganiu alkoholowego roztworu związku I z kwasem dwuazosulfanilowym:



III.

Barwik ten, nierozpuszczalny w węglowodorach, acetonie, chloroformie, bardzo trudno w wodzie i alkoholu, zmienia w temperaturze podwyższonej pierwotną barwę na intensywnie czerwoną.

Podobnie zachodzi proces sprzęgania związku I z chlorkiem benzenodwuazoniowym, przy czym tworzy się barwik (IV) o wzorze:

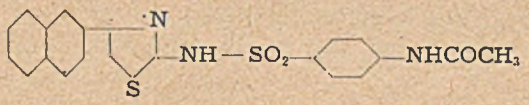


IV.

trwały na działanie rozcieńczonych kwasów i zasad, trudno rozpuszczalny w wodzie i nie wykazujący ostrego punktu topnienia, około 190° zwęgla się.

Próba zmetylowania związku I przy pomocy siarczanu dwumetylowego dała w wyniku nietrwały związek addycyjny o t. t. 182°, rozkładający się pod wpływem wody, kwasów i zasad z powrotem na 2-amino-4-β-haftylotiazol.

Na zakończenie mych doświadczeń poddałam związek I kondensacji z chlorkiem kwasu acetylosulfanilowego w roztworze acetonu uzyskując β-naftylową pochodną zacetylowanego „Cibazolu" (V):



V.

Związek ten, nierozpuszczalny w benzenie, ligroinie, krystalizuje z rozcieńczonego alkoholu w bezbarwnych słupkach o t. t. 247°. Wiązanie między grupą aminową tiazolu a sulfonową kwasu sulfanilowego jest nietrwałe, zmydla się bowiem już przy działaniu rozcieńczonych kwasów równocześnie z grupą acetylową, co uniemożliwia otrzymanie wolnego 4-β-naftylo-2-sulfanilamido-tiazolu.

OPIS DOŚWIADCZEŃ

Otrzymywanie 2-amino-4-β-naftylotiazolu (I)

6 g bromometylo-β-naftyloketonu stapia się z 1,8 tiomocznika na łaźni wodnej, rozpuszcza stop w alkoholu, zadaje ługiem sodowym i odsącza wydzielony, krystaliczny osad, po czym przekrystalizowuje z benzenu. Bezbarwne igły t. t. 153°—154°.

Analizy. 0,0240 g subst. 0,0603 CO_2, 0,0093 g H_2O.
0,0155 g subst. 1,70 cm^3 N_2 (19°, 737 mm)
0,0208 g subst. 2,25 cm^3 N_2 (21°, 753 mm)
$C_{13}H_{10}N_2S$. — Obl. C 69,00.H 4,45.N 12,38.
Znal. C 68,57.H 4,34.N 12,43. 12,44.
C. drob. met. Rasta: obl. 226,29. Znal. 233,20.

Chlorowodorek $C_{13}H_{10}N_2S.HCl$ wydziela się z alkoholowego roztworu związku I po zadaniu stężonym HCl. Bezbarwne igły z rozcieńczonego alkoholu o t. t. 235°—236°.

Siarczan $(C_{13}H_{10}N_2S)_2H_2SO_4$ otrzymuje się przez rozpuszczanie związku I w 15%-owym H_2SO_4. Berbarwne płytki o t. t. 217°—218° z rozkł.

Analiza. 0,0188 g subst. 1,72 cm^3 N_2 (20°, 744 mm)
$C_{20}H_{22}O_4S_2N_4$. — Obl. N 10,18. Znal. N 10,43.

Pikrynian $C_{13}H_{10}N_2S.C_6H_3(NO_2)_3OH$ wydziela się po zmieszaniu wrzących równodrobinowych roztworów alkoholowych związku I i kwasu pikrynowego. Żółte igły z rozcieńczonego alkoholu o t. t. 235°—236°.

Analiza. 0,0160 g subst. 2,08 cm^3N_2 (18°, 757 mm)
$C_{19}H_{13}O_7SN_5$. — Obl. N 15,38. Znal. N 15,19.

Acetylowa pochodna $C_{16}H_{12}OSN_2$ tworzy się przez ogrzewanie związku I z bezwodnikiem octowym przez pół godziny na łaźni wodnej. Bezbarwne igły o t. t. 235°—236°.

Analiza. 0,0161 g subst. 1,49 $cm^3 N_2$ (17°, 745 mm)
$C_{16}H_{12}OSN_2$. — Obl. N 10,44. Znal. N 10,68.

Kondensacja związku I z benzaldehydem. Zasada Schiffa: 2-benzalamino-4-β-naftylotiazol. (II).

10 g związku I ogrzewa się z 5 g benzaldehydu na łaźni wodnej, ciemny stop rozpuszcza się w benzenie i strąca ligroiną żółty, bezpostaciowy osad, który oczyszcza się przez wygotowanie w alkoholu z węglem kostnym. Z bezbarwnego przesączu wytrąca się wodą bezbarwny, krystaliczny osad o t. t. 260°—261°.

Analiza. 0,0204 g subst. 1,64 cm^3 N_2 (24°, 749 mm)
$C_{20}H_{14}N_2S$. — Obl. N 8,91. Znal. N. 9,11.

Produkt addycji związku I z siarczanem dwumetylowym.

Roztwór 2 g związku I w 50 cm^3 benzenu zadaje się powoli 1,3 g siarczanu dwumetylowego, ogrzewa przez kilkanaście minut pod chłodnicą zwrotną i odsącza krystaliczny osad o t. t. 180°—182°. Jest on nierozpuszczalny w eterze, ligroinie i benzenie, łatwo zaś rozpuszcza się w gorącej wodzie z odczynem kwaśnym, przy czym roztwór nie wykazuje reakcji na jon SO_4". Roztwór alkoholowy ogrzewany z dużym nadmiarem wody mętnieje, po ostudzeniu wydziela się z niego krystaliczny, bezbarwny osad związku identycznego z wyjściowym tiazolem. I.

Analiza. 0,0213 g subst. 1,41 cm^3 N_2 (21°, 746 mm)
$C_{15}H_{16}O_4S_2N_2$. — Obl. N 7,95. Znal. N 7,45.

Sprzęganie związku I z kwasem dwuazosulfanilowym. 4-β-naftylo-2-(p-sulfobenzenazo)-tiazol (III).

2,4 g kwasu sulfanilowego dwuazuje się i miesza z roztworem 3 g związku I w alkoholu. Odsączony barwik przekrystalizowany z alkoholu wykazuje t. t. 262°—263° z rozkł.

Analizy. 0,0227 g subst. 2,12 cm^3 N_2 (21°, 742 mm)
0,1686 g subst. 0,2030 g $BaSO_4$
$C_{19}H_{13}O_3S_2N_3$. — Obl. N 10,63. S. 16,22. Znal. N 10, 59. S 16,54.

Sprzęganie związku I z siarczanem benzenodwuazoniowym. 4-β-naftylo-2-benzenazo-tiazol (IV).

Roztwór siarczanu benzenodwuazoniowego (z 1 g aniliny) zmieszany z roztworem 0,5 g związku I w alkoholu sprzęga na pomarańczowy barwik, który przekrystalizowany z rozcieńczonego alkoholu ma postać płytek.

T. t. 190° z rozkł.

Analiza. 0,0171 g subst. 2,02 cm^3 N_2 (22°, 743 mm)
$C_{19}H_{13}SN_3$. — Obl. N, 13,33. Znal. 13,36.

Kondensacja związku I z chlorkiem kwasu acetylosulfanilowego. 2-(acetylo-sulfanilamido)-4-β-naftylotiazol (V).

Roztwór acetonowy 1 g związku I i 1 g chlorku acetylosulfanilowego ogrzewa się przez kilkanaście minut pod chłodnicą zwrotną, odsącza wydzielony osad i krystalizuje z rozcieńczonego alkoholu. Bezbarwne słupki o t. t. 247°.

Analiza. 0,0216 g subst. 1,93 cm^3 N_2 (20°, 738 mm)
$C_{21}H_{17}O_3S_2N_3$. Obl. N 9,82. Znal. N 10,10.

P. Prof. Dr. J. Moszewowi składam serdeczne podziękowanie za umożliwienie mi wykonania niniejszej pracy jak również za cenne rady i wskazówki, których mi zawsze tak chętnie i życzliwie udzielał.

Kraków, II. Zakład Chemiczny
Uniwersytetu Jagiellońskiego.

Résumé.

L'auteur soumit la cétone bromo-méthylo-naphtylique à la condensation avec le tiourée et obtient le thiazol 2-amino-4-β-naphtylique I (F. 153°—154°). Doué de caractère basique, celui-ci peut se combiner aux acides tels que HCl, H_2SO_4, ou l'acide picrique, en donnant des sels. La présence du groupement NH_2 fut confirmée par la réaction du composé I avec l'anhydride acétique, laquelle fournit le derivé acétylique, et par sa condensation avec l'aldehyde benzoique donnant pour produit la base de Schiff II (F. 260°—261°). Le composé I se condense avec les sels diazoïques d'une façon anormale. La copulation a lieu dans la position 2 du thiazol, le reste diazoïque remplacant le groupement NH_2 qu'il élimine. On obtient par exemple des matières colorantes en faisant réagir le composé I avec l'acide sulfanilique III (F. 263°) ou avec l'aniline IV (F. 190°). La condensation du composé I avec la chlorure de l'acide acétylo-sulfanilique donne pour produit „naphtyl-acetyl-Cibazol" V (F. 247°).

PRZYPISY.

1) A. Hantzsch, A. 250, 262 (1889). M. Popp, A. 250, 273 (1889).

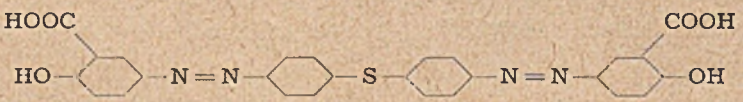
TADEUSZ MAZOŃSKI

DWUAMINY SIARCZKU DWUFENYLOWEGO JAKO ZASADY NAFTOLU AS

DIAMINES OF DIPHENYLSULPHIDE AS BASES FOR NAPHTOL AS

(Otrzymano 21. VII. 1948).

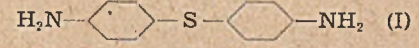
Do otrzymywania barwników azowych używa się aminowych pochodnych rozlicznych układów aromatycznych. Aminy, wyprowadzające się z siarczku dwufenylowego, nie znalazły jednak szerszego zastosowania do tego celu. Wśród półproduktów odgrywających rolę składowych dwuazowych do wyrobu technicznie ważnych barwników, z tego typu zasad jedynie t.zw. tioanilina ma ograniczone znaczenie. Służy ona do wyrobu barwnika zaprawowego dla wełny, wprowadzonego przez firmę L. C a s e l l a pod nazwą „Żółcieni antracenowej C“ [1]), o przypuszczalnej budowie:



Dzięki dobrej odporności, barwnik ten służy do otrzymywania pomarańczowo-żółtych zabarwień metodą chromowania następczego, lub na zaprawach chromowych. W tym zakresie znalazł on wcale duże zastosowanie, o którem świadczy wielka ilość synonimów pod jakimi produkują go rozmaite fabryki; najpowszechniej znany jest jako „Trwała żółcień zaprawowa GI“ (Echtbeizengelb GI) firmy I. G. Farbenfabriken. W chemii analitycznej znalazł ten barwnik zastosowanie do mikrochemicznego wykrywania soli magnezowych. Ponadto przez sprzęganie tetrazowanej tioaniliny, z dwoma drobinami kwasu-2-naftolo-6-suflonowego (S c h ä f f e r a) otrzymuje się „Czerwień foluszową C“,[2]) kwaśny barwnik na wełnę średniej odporności i stosunkowo mało używany. Zresztą znaczenie tioaniliny, jako półproduktu jest bardzo niewielkie.

Wydawało mi się interesującym zbadać, w jakim stopniu mogłaby znaleźć zastosowanie tioanilina w farbiarstwie naftolowym, do wytwarzania barwników nierozpuszczalnych na włóknach roślinnych, impregnowanych naftolem AS. Z tych powodów zająłem się bliższym studium amin, pochodnych siarczku dwufenylowego, co stanowi właśnie przedmiot niniejszej pracy.

Pod nazwą tioaniliny rozumie się zazwyczaj siarczek p,p'-dwuaminodwufenylowy. Związek ten został wyosobniony po raz pierwszy przez Merza i Weitha,[3]) z żywicowatego materiału, powstającego przy gotowaniu aniliny z siarką. Prowadząc tę reakcję w cokolwiek niższej temperaturze (około 160°) i w obecności tlenku ołowiu, uzyskali ci autorowie korzystniejsze wydajności, przy czym udało się im wydzielić bezbarwną zasadę o t. t. 105°, którą uważali za dwuaminę siarczku dwufenylowego, o prawdopodobnym położeniu grup aminowych w miejscach para względem atomu siarki. Badania przetworu reakcji siarkowania aniliny nie odrazu ustaliły w sposób pewny budowę nowej zasady, a to z uwagi na wielką różnorodność substancyj, zawartych w wieloskładnikowej mieszaninie reakcyjnej. Podjęte w tym celu mozolne prace K. A. Hofmanna[4]) nie doprowadziły do definitywnego wyjaśnienia struktury tioaniliny Merza. Dopiero podejście do tego zagadnienia od strony syntetycznej w badaniach Nietzkiego i Bothofa,[5]) tudzież Kehrmanna i Bauera[6]) pozwoliło ustalić, że tioanilina Merza (t. t. 105°) rzeczywiście odpowiada wzorowi p,p'-dwuaminy:



(I)

Synteza Nietzkiego i Bothofa[5]) polega na oddziaływaniu jednego mola siarczku sodowego na dwa mole p-chloro-nitro-benzenu. Powstaje wówczas z małą wydajnością dwunitrowa pochodna siarczku dwufenylowego, w postaci żółtych blaszek, topniejących w 154°. Przez redukcję tej substancji otrzymali autorowie zasadę, którą celem oczyszczenia zamienili w pochodną dwuacetylową (t. t. 211°). Drogą zmydlenia starannie oczyszczonego związku acetylowego uzyskali czystą dwuaminę, topniejącą w 108°; okazała się ona identyczną z tioaniliną Merza, poddaną takiemu samemu sposobowi oczyszczenia.

Kehrmann i Bauer,[6]) prowadząc obszerniejsze badania reakcji p-chloronitrobenzenu z siarczkiem sodowym, stwierdzili, że obok szeregu innych produktów powstaje tutaj także siarczek 4-amino-4'-nitrodwufenylowy. Jest to substancja krystalizująca z benzenu w pomarańczowych pryzmatach, topniejących w 143°. Autorowie, redukując ją cyną i kwasem solnym, otrzymali z niej tioanilinę (t. t. 105—106°), identyczną z zasadą Merza.

W ten więc sposób ustalono ostatecznie, że jeden z produktów siarkowania aniliny wobec PbO, a mianowicie tioanilina Merza jest rzeczywiście siarczkiem 4,4'-dwuaminodwufenylowym.

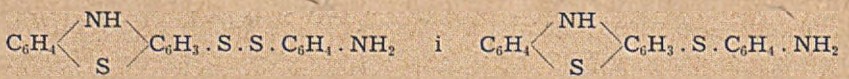
Wspomniane wyżej badania Hofmanna[4]) wskazywały na to, że podczas siarkowania aniliny z ewentualnym dodatkiem chlorowodorku

aniliny, ale bez tlenku ołowiu, powstają odmienne substancje a w szczególności tworzy się wówczas izomeryczna dwuamina, różna od Merzowskiej tioaniliny, a ponadto dwusiarczki typu $H_2N.C_6H_4.S.S.C_6H_4NH_2$. Według tego autora, przy ogrzewaniu mieszaniny aniliny z jej chlorowodorkiem i siarką do 175° powstaje, między innymi, także izomeryczna dwuamina, topniejąca w 85,5°. Jako charakterystyczne jej pochodne opisał Hofmann związek dwuacetylowy (t. t. 185°) i dwubenzoilowy (t. t. 254°). Właśnie tę zasadę uważa Hofmann za właściwą p,p'-dwuaminę, wobec czego twierdzi, że tioanilina Merza musi mieć inną budowę, niż poprzednio przyjmowano. Badania te, zaciemniające na pewien czas sprawę konstytucji tioaniliny, doczekały się jednak korektury, dzięki pracom Hinsberga.[7]) Stwierdził on, że przy ogrzewaniu aniliny z jej chlorowodorkiem i siarką obok dwusiarczkowego związku, czyli dwutioaniliny $H_2N.C_6H_4S.S.C_6H_4NH_2$ o t. t. 76—77°, powstaje także pewna ilość tioaniliny Merza o t. t. 108°, dającej pochodną dwuacetylową, topniejącą w t. 216°. Tioanilina może być wyosobniona w postaci trudno rozpuszczalnego szczawianu i w ten sposób oddzielona od występującego z nią równocześnie izomeru, topniejącego w 58°, o budowie niesymetrycznej 2,4'-dwuaminy siarczku dwufenylowego:

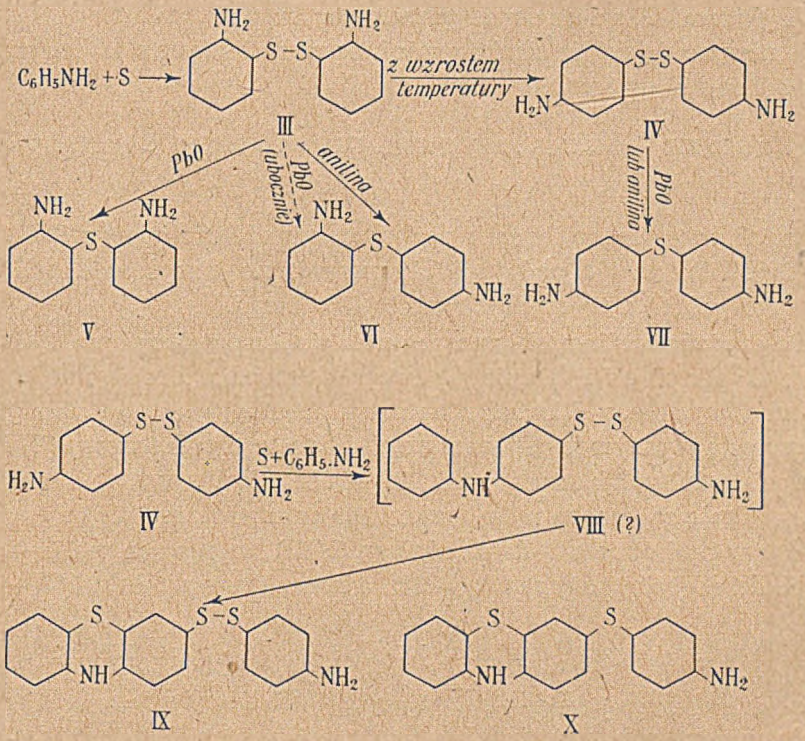
(II)

Jej dwuacetylowa pochodna topnieje w 208°; ogrzewana z około 65%owym kwasem siarkowym nie tylko zmydla się, jak to widzieliśmy u acetylowanej tioaniliny Merza, ale ponadto w odróżnieniu od tamtej ulega równoczesnemu sulfonowaniu. Według Hinsberga rzekoma tioanilina Hofmanna o t. t. 85,5° była w rzeczywistości mieszaniną obydwu zasad t.j. 4,4'-dwuaminy i 2,4'-dwuaminy.

Obecne poglądy na reakcję siarkowania aniliny opierają się na wynikach badań Hodgsona.[8]) Według tego autora mechanizm oddziaływania siarki na anilinę w temperaturze 170—180° opiera się w pierwszym stadium na powstawaniu dwusiarczków typu $(H_2N.C_6H_4)_2S_2$, które przy dłuższym ogrzewaniu z nadmiarem aniliny przechodzą w pochodne monosiarczkowe $(H_2N.C_6H_4)_2S$; natomiast ogrzewane z nadmiarem siarki ulegają przemianie w siarkowane pochodne tiodwufenyloaminy w rodzaju:



Procesom tym towarzyszą przegrupowania powstających początkowo związków orto w para. Schemat tych przejść przedstawia się następująco:



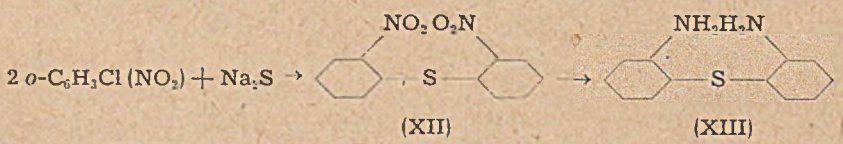
Najpierw zatem tworzy się dwusiarczek 2,2'-dwuminodwufenylowy (III), który przegrupowuje się częściowo w pochodną para t.j. dwusiarczek 4,4'-dwuaminodwufenylowy (IV). Dłuższe ogrzewanie z nadmiarem aniliny powoduje u obydwuch związków dwusiarczkowych przemianę w trwalsze układy jednosiarczkowe, przyczem izomer orto (III) przechodzi wskutek połowicznego przegrupowania w monosiarczek 2,4'dwuaminodwufenylowy (VI), zaś para-dwusiarczek (IV) w tych warunkach zamienia się w siarczek 4,4'-dwuaminodwufenylowy (VII), czyli tioanilinę Meerza. Obecność tlenku ołowiu ułatwia częściowo odsiarkowanie dwusiarczku orto (III) z wytworzeniem monosiarczku 2,2'-dwuaminodwufenylowego (V), z ubocznem przegrupowaniem na izomeryczny asymetryczny monosiarczek 2,4' (IV), natomiast na para-dwusiarczek (IV) działa PbO wyłącznie w kierunku powstawania 4,4'-tioaniliny (VII). W odmiennych warunkach reakcji zwłaszcza przy nadmiarze siarki, wytworzony na wstępie para-dwusiarczek (IV), może ulegać procesom bardziej złożonym. Hodgson przypuszcza, że wówczas powstaje jako produkt przejściowy, wskutek arylowania jednej z grup aminowych dwusiarczku hipotetyczna pochodna dwufenyloaminowa (VIII). Pod działaniem siarki ulega ona z kolei cyklizacji na pochodne tiodwufenyloaminy (IX i X).

Poglądom Hodgsona przeciwstawiają się Moore i Johnson;[9]) utrzymują oni, że siarkowanie biegnie przez inne stadium pośrednie (XI), według schematu:

$$2\,C_6H_5NH_2 + S \rightarrow \underset{(XI)}{C_6H_5 . NH . S . NH . C_6H_5} \rightarrow \underset{(VII)}{H_2N . C_6H_4 . S . C_6H_4NH_2}$$

dając ostatecznie monosiarczek p,p'-dwuaminodwufenylowy (VII) o t. t. 107—108°. Autorowie podają ścisły przepis na otrzymanie p-tioaniliny przy pomocy PbO, z wydajnością około 40% teorii.

Do znajomości tioaniliny przyczyniła się jeszcze druga praca Nietzkiego i Bothofa,[10]) opisująca wynik działania 1 mola siarczku sodowego na dwa mole o-chloronitrobenzenu. Autorowie otrzymali przytem, z małą zresztą wydajnością, siarczek o,o'-dwunitrodwufenylowy (XII), w postaci złocisto-żółtych blaszek, o t. t. 122—123°. Związek ten przeprowadzili przez redukcję zapomocą pyłu cynkowego w roztworze lodowatego kwasu octowego w pochodną o,o'-dwuaminową (XIII), topniejącą w 85—86°, której produkt acetylowania ma t. t. 160°, a benzoilowy produkt 162—163°.



(XII) (XIII)

W obecnym więc stanie rzeczy znane są trzy izomeryczne tioaniliny:

para-para' o t. t. 108° (dwuacetylo t. t. 216°) otrzymywana drogą siarkowania aniliny, zwłaszcza wobec PbO;

orto-para' o t. t. 58° (dwuacetylo t. t. 208°) — drogą siarkowania aniliny, zwłaszcza wobec HCl;

orto-orto' o t. t. 86° (dwuacetylo t. t. 160°) otrzymana syntetycznie z o-chloronitrobenzenu.

Z przytoczonego opisu wynika zawiłość przejść towarzyszących siarkowaniu aniliny. Przeprowadzone przeze mnie na wstępie pracy liczne doświadczenia praktyczne dowiodły, że tą drogą nie jest możliwe uzyskanie dostatecznie czystych preparatów siarczków dwuaminodwufenylowych, pomijając niskie wydajności procesu, w którym powstają głównie substancje żywicowate, trudne do scharakteryzowania i komplikujące izolowanie czystych przetworów. Ponadto przez redukcyjne rozszczepienie handlowego barwnika „Trwałej żółcieni GI" stwierdziłem, że i ten barwnik nie był otrzymany z jednolitej dwuaminy. Oto wydzielona tym sposobem rzekoma tioanilina topnieje już około 40° i zdaje się przedstawiać co najmniej mieszaninę izomerów siarczku dwuaminodwufenylowego, a prawdopodobnie jest zawiłą mieszaniną wielu zasad, powstających przy siarkowaniu aniliny.

Oczywiście dla wyrobu żółtych barwników zaprawowych, typu Żółcieni zaprawowej GI, jest ostatecznie mało istotne, czy wyjściowa dwuamina jest zupełnie jednorodną substancją. Natomiast dla moich celów, z uwagi na wymagania farbiarstwa na naftolu AS, gdzie chodzi o jednolitość odcienia, nie było wskazane opierać się na niejednorodnym produkcie siarkowania aniliny. Wstępne próby wykazały, że czerwone wybarwienia uzyskane z tych produktów na materiale naftolowanym, nie posiadają stale tego samego odcienia, lecz wahają się w dość szerokich granicach, zależnie od sposobu wykonania siarkowania i od stopnia oczyszczenia uzyskanej mieszaniny zasad. Zdaniem mym, ten głównie wzgląd spowodował, że wśród handlowych barwników nie spotykamy dotąd właściwie poza wspomnianą Żółcienią zaprawową, żadnych disazowych barwników, opartych na tioanilinie. Racjonalna bowiem wytwórczość wymaga produkcji barwników o zdefiniowanych i dających się stale reprodukować własnościach, a więc opartych o półprodukty należycie oczyszczone i scharakteryzowane. Takim warunkom jednak nie może odpowiadać mieszanina zasad, powstających przy siarkowaniu aniliny.

Pozostawałaby zatem droga możliwie jednoznacznej syntezy, dająca gwarancję otrzymania materiału dostatecznie jednorodnego, a zarazem w sposób dostępny i prosty pod względem technicznym. Jako materiały wyjściowe mogą wchodzić w grę obydwa izomeryczne chloronitrobenzeny, zawierające ruchliwy atom chloru, dający się zastąpić siarką. Z cytowanych prac Nietzkiego[5] [10]) i Kehrmanna,[6]) a także z prób Hodgsona[8]) wynika, iż rezultat reakcji między chloronitrobenzenem a siarczkiem sodowym musi zależeć w wysokim stopniu od warunków, w jakich przebiega oddziaływanie. Oto Kehrmann i Bauer[5]) stwierdzili, że w tych procesach powstają równocześnie liczne związki, jak siarczki nitroaminodwufenylowy, dwunitrodwufenylowy[11]) i dwuaminodwufenylowy, dalej dwusiarczek dwunitrodwufenylowy, dwuchloroazoksybenzen, chloroanilina, a ponadto przypuszczalnie także wytwory wtórnego wzajemnego oddziaływania na siebie wytworzonych początkowo substancyj. W cytowanych tutaj pracach oddziaływanie prowadzono przeważnie w roztworach alkoholowych lub wodno-alkoholowych z uwagi na praktyczną nierozpuszczalność chloronitrobenzenu w wodzie. Konieczność użycia kosztownego rozpuszczalnika dyskwalifikuje jednak wartość tych metod a przede wszystkiem sceptycznie należy się do nich odnosić z powodu wielostronnej reaktywności obydwu składników t.j. zarówno chloronitrobenzenu, jak i siarczku sodowego. U chloronitrobenzenu (orto i para) w reakcję może wchodzić nie tylko atom chloru, ale także grupa nitrowa. Zluźniający wpływ reszty NO_2 powoduje wprawdzie możliwość wymiany chlorowca z jonami S" siarczku sodowego, ale z drugiej strony grupa nitrowa sama może brać bezpośredni udział w działaniu, wskutek redukującego

oddziaływania siarczku, co wyrazi się w przemianie NO_2 na grupę NH_2 lub t.p. W tym wypadku powstający ubocznie wodorotlenek sodowy będzie wywoływał nowe procesy, np. wymianę chlorowca na grupę hydroksylową. Pomimo tych wątpliwości, postanowiłem w poszukiwaniu odpowiedniej syntezy tioaniliny, oprzeć się na łatwo dostępnym chloronitrobenzenie i rozpatrzeć bliżej warunki procesu. Oparłem się przy tym na patencie firmy: „Soc. An. des Matières Colorantes et Prod. Chim. de St. Denis" i R. Lantza,[12]) według którego proces odbywa się w środowisku wodnym. W myśl tego patentu mol chloronitrobenzenu (orto lub para) ogrzewa się do wrzenia z wodnym roztworem 2.5 mola siarczku sodowego w ciągu kilku godzin. W tej fazie odbywa się wymiana chlorowca na grupę sulfhydrylową, czemu towarzyszy z kolei redukcja grupy nitrowej na aminową:

$$4\,RCl(NO_2) + 4\,Na_2S = 4\,R(SNa)(NO_2) + 4\,NaCl$$

$$4\,R(SNa)(NO_2) + 6\,Na_2S + 7\,H_2O = 4\,R(SNa)(NH_2) + 3\,Na_2S_2O_3 + 6\,NaOH$$

czyli sumarycznie:

$$4\,RCl(NO_2) + 10\,Na_2S + 7\,H_2O = 4\,R(SNa)(NH_2) + 4\,NaCl + 3\,Na_2S_2O_3 + 6\,NaOH.$$

W rezultacie chloronitrobenzen przechodzi w rozpuszczalny aminotiofenolan sodowy. Równocześnie odbywa się uboczna reakcja redukcji chloronitrobenzenu do chloroaniliny:

$$4\,RCl(NO_2) + 6\,Na_2S + 7\,H_2O = 4\,RCl(NH_2) + 3\,Na_2S_2O_3 + 6\,NaOH\,.$$

Uboczny ów produkt można teraz odpędzić z parą wodną wraz z częścią chloronitrobenzenu, który nie wziął udziału w reakcji. Pozostały roztwór aminotiofenolanu uwolniony od chloroaniliny i materiału wyjściowego zadaje się jeszcze jednym molem chloronitrobenzenu tego samego lub izomerycznego i wówczas w ciągu kilkunastogodzinnego gotowania przebiega drugie stadium procesu:

$$H_2N\,.\,R\,.\,SNa + Cl\,.\,R\,.\,NO_2 = H_2N\,.\,R\,.\,S\,.\,R\,.\,NO_2 + NaCl\,.$$

Po powtórnym odpędzeniu niezużytego chloronitrobenzenu pozostaje nierozpuszczalny osad siarczku nitroaminodwufenylowego, który można oczyścić przez krystalizację z alkoholu lub benzenu. W opisie przytoczonego patentu podano przykłady otrzymania szeregu analogicznych nitroaminowych pochodnych siarczku dwufenylowego, z pośród których interesują nas cztery następujące izomeryczne produkty, scharakteryzowane przytoczonymi w tekście patentu temperaturami topnienia:

$O_2N . C_6H_3 . S . C_6H_3 . NH_2$	2-nitro-2'-amino	85.4°
„	2-nitro-4'-amino	103°
„	4-nitro-2'-amino	87.4°
„	4-nitro-4'-amino	143°

W niniejszej pracy podjąłem zatem zbadanie warunków, w jakich najkorzystniej można przeprowadzić reakcję, opisaną w powyższym patencie. W dalszym ciągu zbadałem przebieg redukcji wytworzonych połączeń nitroaminowych do trzech izomerycznych tioanilin, a w końcu rozpatrzyłem wpływ izomerii na barwę wyfarbowań na materiale impregnowanym naftolem AS. W rezultacie została opracowana receptura dla syntezy trzech siarczków nitroaminodwufenylowych, t.j. dla izomerów 2,2' oraz 2,4' tudzież 4,4'. Wydajność praktyczna wynika z tego faktu, iż z wprowadzonych do reakcji 100 części chloronitrobenzenu przechodzi około

65% na surowy siarczek nitroaminodwufenylowy,
16% ulega redukcji na chloroanilinę,
14% przypada na zregenerowany niezmieniony chloronitrobenzen,
zaś 5% na rozpuszczone produkty uboczne, stanowiące pozycję strat.

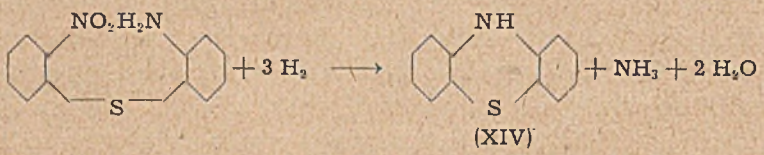
Jeżeli odliczymy zregenerowany i zdatny do powtórnego zużytkowania materiał wyjściowy chloronitrobenzenu, metoda ta daje więc:

75% teoret. wydajności surowej pochodnej siarczku dwufenylowego,
19% teoret. wydajności chloroaniliny, jako wydzielonego produktu ubocznego, oraz
6% strat w postaci pozostających w roztworze produktów (aminofenole itp.).

Wynika stąd, że w zmodyfikowanym tak procesie oddziaływania wodnego roztworu siarczku sodowego na chloronitrobenzen można z wysoką wydajnością uzyskać potrzebny surowiec dla syntetycznej tioaniliny. Przekonałem się, że uzyskany surowy materiał da się rzeczywiście łatwo oczyścić drogą krystalizacji. Przez dalszą kilkakrotną krystalizację otrzymałem trzy izomeryczne siarczki nitro-amino-dwufenylowe w stanie wysokiej czystości, stwierdzonej temperaturami topnienia i za pomocą analizy. Charakterystyczne cechy tych związków podaję poniżej:

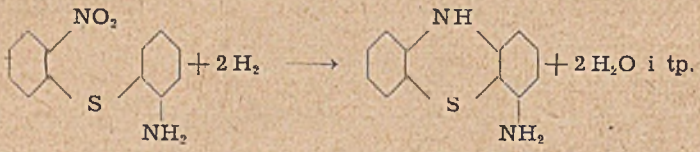
Siarczek nitro-amino-dwufenylowy	Znaleziona t. t.	T. t. przytoczone w literaturze
2,2'—	86°	81° (Hodgson)[5]; 85.4° (DRP. 629535)[12]) 85° (Lewis, Warren, Smiles)
2,4'—	105.5°	102° (Hodgson)[5]; 103° (DRP. 629535)[12])
4,4'—	143°	143° (Kehrmann, Bauer)[6])

Redukcja uzyskanych nitroamin do dwuamin nie przebiega łatwo, zwłaszcza w wypadku orto-nitropochodnych. Najkorzystniejsze rezultaty otrzymano prowadząc proces redukcji za pomocą cynku, a jeszcze lepiej cyny, w środowisku silnie kwaśnym od kwasu solnego i w temperaturach nie przekraczających 30°. W temperaturze podwyższonej, a szczególnie przy wrzeniu powstają produkty wtórne, zapewne wskutek cyklicznej kondenzacji do pochodnych tiodwufenylaminy, np.:



(XIV)

lub



Wyraża się to wówczas wytworzeniem większej ilości produktów nierozpuszczalnych w kwasie solnym. W jednym wypadku takiej anormalnej redukcji siarczku o,o'-nitroaminodwufenylowego wyosobniono pewną ilość nierozpuszczalnego związku, odpowiadającego swymi własnościami tiodwufenyloaminie (XIV). Ponadto zasady wydzielone w takich wypadkach amoniakiem z roztworu otrzymanych chlorowodorków z trudnością tylko dają się oczyścić, mają obniżone temperatury topnienia, a ich chlorowodorki ulegają bardzo łatwo hydrolizie. Natomiast w określonych przeze mnie warunkach proces redukcji przebiega z wysoką wydajnością (ok. 90% teorii) i daje materiał surowy o wystarczającej czystości.

Redukcja pochodnej p,p' przebiega bez tych komplikacyj; proces można prowadzić bez obawy w temperaturze podwyższonej, a w wyniku otrzymuje się odrazu czystą p,p'-dwuaminę. Ilustracją rezultatów redukcji za pomocą cyny i kwasu solnego, może być poniższe zestawienie:

Zasada dwuaminowa	T. t. surowego produktu	T. t. wysoko oczyszczonego związku
2,2'	79°	87°
2,4'	58°	61°
4,4'	109°	108—109°

Próby redukcji podsiarczynem $N_2S_2O_4$ na gorąco w zawiesinach alkoholowo-wodnych dawały również pozytywne wyniki; jednak z powodu zbyt dużych objętości roztworów, wydajność wydzielonej zasady jest znacz-

nie mniejsza. Usiłowania przeprowadzenia redukcji żelazem nie wykazały dotychczas zadowalających wyników.

W celu określenia własności trzech tioanilin i celem korektury dość rozbieżnych danych w odnośnej literaturze, poddałem otrzymane związki dwuaminowe starannemu oczyszczeniu. Wzorem Nietzkiego i Bothofa obrano drogę acetylowania i kilkakrotnej krystalizacji pochodnych dwuacetylowych, które po poddaniu analizie, zmydlono za pomocą ok. 50%-owego kwasu siarkowego, a zregenerowane w ten sposób zasady, po dodatkowej kilkakrotnej krystalizacji użyto jako należycie czyste indywidua wzorcowe, do oznaczenia temperatur topnienia. Przy zmydlaniu pochodnej dwuacetylowej izomeru 2,4' nie zauważono równoczesnego sulfonowania, wbrew spostrzeżeniom Hinsberga, co przypisuję niższej koncentracji kwasu, używanego przeze mnie do zmydlenia i krótkiemu czasowi oddziaływania.

Następujące zestawienie podaje uzyskane na tej drodze charakterystyki opisanych połączeń:

Tioanilina	Znalezione przeze mnie t. top.	T. t. podane w literaturze dawniejszej
2,2'	87°	85—86° (Nietzki, Bothof)[10])
2,4'	61°	58° (Hinsberg)[7])
4,4'	108—109°	105° (Merz)[3]); 105—106° (Kehrmann), Bauer)[6]); 108° (Nietzki, Bothof)[5])

Dwuacetylo-tioanilina	Znalezione przeze mnie t. top.	Dane podane w literaturze
2,2'	164,5°	160° (Nietzki, Bothof)[10])
2,4'	208°	208° (Hinsberg)[7])
4,4'	216,5°	211° (Nietzki, Bothof)[5]) 216° (Hinsberg)[7])

Porównanie przytoczonych danych wskazuje, że w badaniach moich udało się otrzymać ostatecznie trzy izomeryczne tioaniliny, w stanie najwyższej czystości. Jest to zarazem dowodem, iż obrana droga syntezy umożliwia otrzymywanie tych zasad także i w stanie surowym, o wystarczającym stopniu czystości chemicznej, co jest głównym warunkiem dla stosowania danego półproduktu w nowoczesnej syntezie barwników.

Ostatecznym celem pracy były próby barwienia materiału naftolowanego przez wywołanie w roztworach tetrazowanych tioanilin. Na naftolu AS otrzymano w ten sposób za pomocą pochodnej:

orto-orto' zabarwienie jasno-czerwone, szkarłatne;

para-para' zabarwienie fioletowo-czerwone, amarantowe.

Natomiast zasada typu pośredniego (orto-para') dawała zabarwienie leżące między tymi dwoma granicami; niemal identyczne zabarwienia uzyskano wywołując tkaninę naftolowaną w równodrobinowej mieszaninie związków tetrazowych 2,2' i 4,4'. Odcienie uzyskanych zabarwień dowodzą, że o pogłębieniu odcienia decyduje długość łańcucha węglowego z sprzężonymi wiązaniami podwójnymi, wstawionego między azowymi grupami chromoforowymi a centralnym atomem siarki; im dłuższy jest ten łańcuch, tym głębszy odcień barwnika. Nasuwa się tutaj analogia z barwnikami polimetylenowymi, jak np. z cyaninami, u których również pochodne typu 2,2', czyli t.zw. pseudocyaniny mają odcienie najwyższe. Stopniowe pogłębienie barwy następuje w miarę wydłużania się łańcucha wiązań sprzężonych, u połączeń 2,4', czyli izocyanin, aż do najsilniejszego działania bathochromowego w pochodnych 4,4', czyli u właściwych cyanin.

Wreszcie w toku przeprowadzonych doświadczeń otrzymano dwie dalsze p,p'-pochodne siarczku dwufenylowego, a mianowicie siarczek 4,4'-oksynitrodwufenylowy [13]) (t. t. 152°) i jego eter metylowy, t.j. siarczek 4,4'-metoksynitrodwufenylowy (t. t. 62.5°).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

I. Reakcja chloronitrobenzenu z siarczkiem sodowym.

1. Siarczek 2,2'-nitroaminodwufenylowy.

Na podstawie dziesięciu prób ilościowych ustalono, jako najkorzystniejszy, następujący sposób postępowania, modyfikujący proces opisany w patencie niem. DRP.629535.

Techniczny bezwodny siarczek sodowy (60%) w ilości 300 g., t.j. 2.3 mola Na_2S, rozpuszcza się w 2 litrach wody i po odsączeniu osadu (FeS), umieszcza w 3-litrowej ,okrągłodennej kolbie z szeroką szyją, zaopatrzoną w chłodnicę zwrotną i mieszadło. Do podgrzanego, prawie do temperatury wrzenia, roztworu siarczku sodowego wlewa się odrazu całą ilość stopionego orto-chloronitrobenzenu, tj. 157.5 g. czyli 1.0 mol. Przy ustawicznym mieszaniu ogrzewa się mieszaninę do wrzenia, utrzymując ją w tych warunkach w ciągu 5 godzin. Mieszanina zmienia barwę na ciemno-wiśniową, ale już po godzinie barwa się rozjaśnia. Zawartość kolby reakcyj-

nej przelewa się następnie do większej kolby okrągłodennej i poddaje destylacji w strumieniu pary wodnej, celem odpędzenia chloroaniliny. Destylację prowadzi się tak długo, aż w próbce destylatu zaniknie reakcja na dającą się dwuazować aminę, co wymaga odebrania około 1.5 litra destylatu. W zakwaszonym destylacie określono zawartość chloroaniliny, równą 33 g., czyli 0.259 mola.

Pozostały pomarańczowy roztwór wprowadzą się z powrotem do kolby reakcyjnej, zadaje drugą porcją stopionego orto-chloro-nitrobenzenu w ilości 130 g. (tj. 0.823 mola) i mieszając ogrzewa do wrzenia w ciągu dalszych 10 godzin. Całą masę poddaje się powtórnej destylacji z parą wodną i odbiera 5 litrów destylatu, który zawiera nieco chloroaniliny (około 5 g.) i blisko 40 g. zregenerowanego orto-chloro-nitrobenzenu. Po oziębieniu cieczy z zawartym w niej ciemnym olejem, następuje wydzielenie skrzepłej brunatnej masy krystalicznej surowego siarczku. Po wysuszeniu i roztarciu otrzymano żółto-brunatny produkt w ilości 146 g., topniejący w 80°. Krystalizowany z 300 cm^3 alkoholu z dodatkiem 5 g. węgla odbarwiającego, wydziela się on w postaci pomarańczowo żółtych blaszek. Powtórna krystalizacja z 250 cm^3 alkoholu prowadzi do czystego materiału, barwy żółtej, w ilości 110 g. o t. t. 86°. Z ługów pokrystalicznych daje się wydobyć reszta materiału, w postaci bardziej zanieczyszczonej.

Bilans procesu:

Wzięto: 287.5 g orto-chloronitrobenzenu, co stanowi	1,8233 mola
Otrzymano: 146 g (0.5936 mola) surowego siarczku, co odpowiada molom chloronitrobenzenu	1,1872 mola
38 g o-chroloaniliny	0,2980 „
40 g zregenerowanego o-chloronitrobenzenu.	0,2539 „
Przypada na straty o-chloronitrobenzenu	0,0842 mola

Analiza:

Oznaczenie siarki w siarczku nitroaminodwufenylowym wykonano przez długotrwałe ogrzewanie próbek w stężonym kwasie azotowym, dodając porcjami $KClO_3$.

a) 0,3220 g dało 0,3088 g $BaSO_4$.

b) 0,3284 g subst. dało 0,3138 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{10}O_2N_2S$: znal. 13,16%, 13,12% S; obl. 13,02% S.

Przytoczony przepis stosuje cokolwiek mniejsze ilości Na_2S od podanych w patencie, a mianowicie 2,3 mola zamiast 2,5 mola. Ważnym jest również użycie bardziej stężonych roztworów siarczku, niż podaje opis patentowy; dodawanie chloronitrobenzenu powinno się odbywać odrazu i przy silnym mieszaniu gorącego roztworu siarczku sodowego. W końcu należy unikać warunków powodujących utlenienie wytworzonego w pierwszym stadium tiofenolanu do dwusiarczku $H_2N.C_6H_4.S.S.C_6H_4.NH_2$; a zatem koniecznym jest szybki przerób roztworu tiofenolanu bez dostępu tlenu

powietrza, celem umożliwienia kondensacji z drugą porcją chloronitrobenzenu. Uwagi te stosują się również do syntezy izomerycznych siarczków nitroaminodwufenylowych.

2. Siarczek 2,4'-nitroaminodwufenylowy.

Przez 10-godzinne ogrzewanie 16 g p-chloronitrobenzenu z roztworem 33 g techn. siarczku sodowego (60%) w 250 cm^3 wody, oddestylowanie wytworzonej chloroaniliny, zadanie 16 g orto-chloronitrobenzenu i dalsze ogrzewanie w ciągu 13 godzin, uzyskano ciemno-brunatną masę reakcyjną. Po odpędzeniu nadmiaru chloronitrobenzenu zestalono olej zawarty w pozostałej cieczy przez jej ochłodzenie. Skrzepły materiał krystalizowano z 100 cm^3 alkoholu z dodatkiem 2 g węgla odbarwiającego. Wydzielone jasno-żółte igły w ilości 13 g topnieją w 105°. W następnych próbach obniżono ilość siarczku do 2,3 mola Na_2S, tudzież ilości o-chloronitrobenzenu dodawane w drugim stadium reakcji, co okazało się korzystnem dla bilansu procesu i jego wydajności.

Dokładnie oczyszczony siarczek o-nitro-para'-amino-dwufenylowy topnieje w 105,5°.

3. Siarczek 4,4'-nitroaminodwufenylowy.

W początkowych próbach prowadzono reakcję w warunkach zgodnych z opisem patentowym. W tym celu zadano 126 g (0,8 mola) p-chloronitrobenzenu w 3-litrowej, okrągłodennej kolbie, przefiltrowanym roztworem 260 g bezwodnego Na_2S (60%) w 2 litrach wody, co odpowiada stosunkowi 2,5 mola Na_2S na 1 mol chloronitrobenzenu. Gotowanie z chłodnicą zwrotną trwało przez 10 godzin, poczem nie oddestylowując chloroaniliny, dodano po raz drugi 126 g (0,8 mola) p-chloronitrobenzenu i gotowano przez dalszych 22 godzin. Z początku płyn silnie ciemnieje, lecz już po 2 godzinach wyjaśnia się. Po 3 godzinach zaczynają się pojawiać ziarna stałego produktu kondensacji, dochodzące nakoniec do wielkości orzeszków. Po ukończeniu procesu przepędzono parą wodną około 28 g oleistych składników mieszaniny reakcyjnej. Zebrany twardy produkt reakcji waży po wysuszeniu 162 g i topnieje w 140°. Przekrystalizowany z benzenu ma barwę pomarańczową i waży 126 g. Jego temperatura topnienia wynosi 145°, jednakże próbki czyszczone przez kilkakrotną krystalizację topnieją w 143° (zgodnie z wartościami podanymi w literaturze).

Korzystniej przebiega synteza, jeżeli operuje się według przepisu podanego dla pochodnej orto-orto', biorąc mniejsze ilości siarczku sodowego, odpędzając po pierwszym stadium wytworzoną p-chloroanilinę, oraz używając w drugim okresie mniejsze ilości p-chloronitrobenzenu. Wówczas uzyskuje się produkt czystszy, a wydajność również jest lepsza.

II. Przerób siarczku 4-nitro-4'-aminodwufenylowego

(wymiana grupy aminowej).

Celem bliższej charakterystyki otrzymanego siarczku poddano go przeróbce, mającej na celu wymianę grupy aminowej.

4. Dwuazowanie siarczku nitroaminodwufenylowego i wymiana grupy dwuazowej na hydroksylową.

Reakcja ta przebiega najkorzystniej w rozcieńczonym kwasie siarkowym, otrzymanym przez rozcieńczenie 1 objętości stężonego H_2SO_4 ośmioma objętościami wody. W tym celu 12.3 g. (0.05 mola) substancji rozpuszcza się w gorącym rozcieńczonym kwasie siarkowym (24 cm^3 stęż. H_2SO_4 i 200 cm^3 wody). Uzyskany roztwór schładza się powoli przy ustawicznym mieszaniu, przy czym wydziela się drobno krystaliczny osad siarczanu nitrozasady. W temperaturze 18° dodaje się naraz stężony roztwór azotynu sodowego, odpowiadający 0,05 mola $NaNO_2$. W ciągu dalszego mieszania zaczyna się wydzielać jedwabisto połyskujący osad siarczanu dwuazoniowego. Po upływie godziny zbiera się na sączku wytworzony osad i po rozbełtaniu z wodą ogrzewa celem rozłożenia. Wydziela się wówczas żywicowata masa o czerwonawym zabarwieniu. Filtrat zawierający roztwór dwuazowy po rozcieńczeniu wodą ogrzewa się również do wrzenia. Uzyskane obie frakcje produktu rozkładu poddano oczyszczeniu przez krystalizację z rozcieńczonego kwasu octowego. Żółtawy, krystaliczny siarczek 4-nitro-4'-oksy-dwufenylowy, topnieje w 152°; rozpuszcza się w ługach z żółtym zabarwieniem.[13]).

Analiza (metodą Suchardy-Bobrańskiego):

0,0373 g substancji dało 2,00 cm^3 N (18°, 734 mm).
$C_{12}H_9O_3NS$: znal. 5,92%; obl. 5,67% N.

5. Siarczek 4-nitro-4'-metoksy-dwufenylowy.

Eteryfikację grupy hydroksylowej przeprowadzono siarczanem dwumetylowym. Na 1,4 g oksy-nitro-siarczku wzięto 0,4 g wodorotlenku potasowego rozpuszczonego w małej ilości wody. Uzyskany roztwór zadano 1 g $(CH_3)_2.SO_4$. Po dwugodzinnym staniu w temperaturze pokojowej rozcieńczono nieco wodą i ogrzewano na łaźni wodnej. Wytworzony olej krzepnie po 24 godzinach na krystaliczną żółtą masę. Produkt krystalizowano z benzyny. Topnieje w 62.5°.

Analiza

0,0371 g substancji dało 1,84 cm^3 N (19°, 733 mm).
$C_{13}H_{11}O_3NS$: znal. 5,44%; obl. 5,36% N.

III. Redukcja siarczków nitro-amino-dwufenylowych.

6. Produkt orto-orto'.

Po szeregu nieudałych prób, w których wskutek zbyt wysokiej temperatury reakcji, tworzyły się przeważnie nierozpuszczalne związki, ustaliłem następujący sposób postępowania.

Do 10 g siarczku o,o'-nitroaminodwufenylowego dodano 26 cm^3 stężonego kwasu solnego (co odpowiada 12 g suchego HCl) z dodatkiem 89 cm^3 wody, wskutek czego wytworzył się około 10%-owy kwas. Przy ustawicznym mieszaniu w temperaturze 20—25°C. dodawano porcjami 7.5 g cyny metalicznej. Po 3 godzinach proces redukcji można uważać za ukończony. Po odsączeniu nierozpuszczalnego osadu (w ilości 1,8 g) filtrat rozcieńczono i nasycano siarkowodorem. Przesącz po siarczku cyny podgęszczono i wydzielono wolną zasadę za pomocą amoniaku. Surowy produkt topnieje w 81°. Wydajność 6,2 g, co stanowi 70% teorii.

Cokolwiek korzystniej przebiega redukcja w 15%-owym kwasie solnym. Przy zachowaniu powyżej podanych ilości wydzieliło się wówczas tylko 0,33 g nierozpuszczalnego czerwono zabarwionego produktu ubocznego.

Analiza:

2,1714 g substancji zużyło 20,13 cm^3 1/n roztworu $NaNO_2$.
$C_{12}H_{12}N_2S$: znal. ciężar drobinowy 215,72; obl. 216,17.

Wytwarzane przy redukcji na ciepło nierozpuszczalne w kwasie produkty badano bliżej. Przez krystalizację w alkoholu wyosobniono z nich substancję białą, topniejącą w 150°, którą scharakteryzowano, jako tiodwufenylaminę przez przeprowadzenie w fiolet Lautha.

7. Produkt orto-para.

Redukowano w podobny sposób, używając jednak trochę więcej kwasu i pracując przy 45° w ciągu 4 godzin. Na 10 g nitrosiarczku brałem 36 cm^3 stęż. kwasu solnego i 90 cm^3 wody, oraz 8 g cyny. Wydzielono 7,5 g surowej zasady (85% teorii). Przekrystalizowana z alkoholu topnieje w 61°.

8. Produkt para-para'.

Redukcję wykonywano zarówno za pomocą cyny, jak też i pyłem cynkowym. Dla tej drugiej metody nadaje się, zwłaszcza dla izomeru orto-orto', następujący sposób postępowania. Do silnie mieszanych zawiesin 10 g pyłu cynkowego w 100 cm^3 wody dodaje się powoli w ciągu 2 godzin poniżej 26°, małymi porcjami zawiesinę 5 g surowego siarczku w 50 cm^3

techn. kwasu solnego (30%-owego). Po 5 godzinach mieszania rozkłada się bezbarwny przesącz dużym nadmiarem amoniaku i zbiera wydzielony piaszczysty, prawie bezbarwny osad zasady.

Specjalnie pochodna para daje się bardzo dobrze redukować cynkiem metalicznym w obecności kwasu solnego w temperaturze wrzenia i daje odrazu stosunkowo czystą tioanilinę o t. t. 109°.

IV. Pochodne acetylowe dwuamin siarczku-dwufenylowego.

9. Dwuacetylo o,o'-dwuamina.

Do 3 g zasady dodano 6 cm^3 bezwodnika octowego i ogrzewano w ciągu dłuższego czasu na łaźni wodnej. Po rozłożeniu nadmiaru bezwodnika wodą, krystalizowano produkt z wody. Białe igły, topniejące ostro w 164,5°C.

10. Dwuacetylo o,p'-dwuamina.

Acetylowano 3,6 g zasady zapomocą 12 cm^3 bezwodnika przez 3-godzinne gotowanie z chłodnicą zwrotną. Produkt krystalizowano z kwasu octowego i wydzielono 1,26 g substancji topniejącej w 206°; , natomiast temperatura topnienia dalszych frakcyj utrzymywała się wciąż przy 185°. Analizy tych materiałów dawały stale za niską zawartość azotu, co wskazuje na to, że frakcje dalsze zawierają mieszaninę zasad zbyt daleko zacetylowanych, wskutek zbyt wysokiej temperatury oddziaływania bezwodnika.

Ostatecznie oczyszczono frakcję pierwszą przez powtórną krystalizację przyczem uzyskano produkt topniejący stale w 208° i ten poddano analizie.

Analiza:

0,0272 g substancji dało 2,29 cm^3 N (17,5°, 732,5 mm).
0,1461 g substancji po utlenieniu HNO_3 i $KClO_3$ dało 0,1139 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{16}O_2N_2S$: { znal. 9,30%; oblicz. 9,33% N.
znal. 10,70%; oblicz. 10,68% S.

11. Dwuacetylo p,p'-dwuamina.

Najwłaściwszym okazał się poniższy sposób. Mieszaninę 4 g zasady i 10 cm^3 bezwodnika ogrzewano do wrzenia w ciągu 10 minut, poczem pozostawiano na kilka godzin na łaźni wodnej. Po dwukrotnej krystalizacji z alkoholu otrzymano bezbarwne blaszki, topniejące w 216,5°.

Analiza:

0,3341 g substancji utlenionej zapomocą HNO_3 i $KClO_3$ dało 0,2635 g $BaSO_4$.
0,3295 g substancji dało 0,2608 g $BaSO_4$.
$C_{16}H_{16}O_2N_2S$ znal. 10,78%, 10,86%; oblicz. 10,68% S.

V. Zmydlanie pochodnych acetylowych i charakterystyka zregenerowanych dwuamin

Jako przykład zmydlania podaję przepis następujący. Mieszaninę 0,4 g związku dwuacetylowego o,o'-dwuaminy oraz 2 cm^3 wody i 2 cm^3 stężonego kwasu siarkowego ogrzewano do wrzenia w ciągu kilku minut. Z oziębionego roztworu wydzielono zasadę amoniakiem. Produkt krystalizowano z alkoholu; t. t. 87°.

W wstępnej części niniejszej pracy przytoczyłem charakterystyczne temperatury topnienia otrzymanych tym sposobem czystych trzech izomerycznych zasad. Z pośród tych związków jedynie o,o'-dwuaminę poddałem jeszcze analizie, natomiast oba dalsze izomery, analizowane w postaci pochodnych acetylowych, nie były już powtórnie analizowane w formie wolnych zasad.

Analiza o,o-dwuaminy siarczku dwufenylowego (t. t. 87°):

0,0270 g substancji dało 3,25 cm^3 N (23,5°, 738 mm).
0,3397 g substancji dało 0,3628 g $BaSO_4$.
0,3303 g substancji dało 0,3628 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{12}N_2S$: { znal. 13,00% obl. 12,96% N.
znal. 15,01%, 15,08; obl. 14,84% S.

Pracę niniejszą wykonałem w Zakładzie Technologii Chemicznej Organicznej Politechniki Lwowskiej pod kierunkiem prof. W. Leśniańskiego, któremu za cenne rady i wskazówki składam głębokie podziękowanie.

Katedra Technologii Chemicznej Organicznej
Gliwice. Politechnika Śląska

Summary.

The author has re-investigated the reaction of ortho- or para-chloronitrobenzene with sodium sulphide (according to D. R. P. 629535), obtaining as products three isomeric diphenyl-nitro-amino-sulphides (2,2', 2,4' and 4,4'), Practical details of the reaction course have been given (yield 75%). The products were at first reduced to diamines, which were transformed into acetyl derivatives, and after purification changed again in to free amines. These reactions yielded three very pure isomeric diamines. Their melting points were tested to correct divergent data in litterature.

After tetrazotizing and coupling wih the anilide of β-hydroxynaphtoic acid on a fabric the three diamines gave very distinct variations colouring.

The ortho-derivatives gave a scarlet (bright red) tinge, and para-para — an amaranth (red.-violet) tinge. The ortho-para base colours the fabric in intermediate true, identical with that given by an equimolar mixture of the bases 2,2' and 4,4'. According to the above the tinge of the dye depends on the length of the carbon chain with coupled double bonds between both chromophoric i. e. azo groups.

Besides these compounds further two p,p'-derivatives of the diphenyl sulphide hade been obtained. These are 4-4'hydroxy-nitro-diphenyl sulphide and its methyl ether (m. p. 62,5° C).

PRZYPISY

1) G. Schultz & L. Lehmann, Farbstofftabellen. Wyd. VII. (Leipzig 1931). Tom I. 144 (nr 330); Uzupełnienie I. str. 16 (1934); II. 25 (1939). 2) G. Schultz & Lehmann, loco cit. Tom I. 143 (nr 329). 3) V. Merz, W. Veith,, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 3, 978 (1870); 4, 384 (1871). 4) K. A. Hofmann, Ber. 27, 2807 (1894). 5) R. Nietzki, H. Bothof, Ber. 27, 3261 (1894). 6) F. Kehrmann, E. Bauer, Ber. 29, 2362 (1896), 7) O. Hinsberg, Ber. 38, 1130 (1905); 39, 2363 (1906). 8) H. H. Hodgson, Journ. Chem. Soc. London, 125, 1855 (1924), według Chem. Centr. 1924, II. 2395. 9) M. L. Moore, T. B. Johnson, Journ. Amer. Chem. Soc. 57, 1287 (1935); Chem. Centr. 1935, II. 3230. 10) R. Nietzski, H. Bothof, Ber. d. deutsch. ch. Ges. 29, 2774 (1896). 11) Zincke Parr, Lieb. Annalen, 391, 64 (1912); H. F. Fierz-David, E. Schlittler, W. Waldmann, Helv. Chim. Acta, 12, 663 (1929). 12) Soc. An. des Mat. Color. et Prod. Chim. de Saint-Denis, R. Lantz, Pat. franc 715339 (1930), — pat. niem. DRP. 629535; Friedländer, Fortschritte d. Teerfarbenfabrikation, 21, 341; Chem. Centr. 1932. I. 3346. 13) Zinke, Lenhardt, Lieb. Annalen 400, 24.

A. LEWANDOWSKI

PRZYCZYNEK DO CHARAKTERYSTYKI ŻELAZINU SREBRA

CONTRIBUTION TO THE CHARACTERISTICS OF SILVER FERRITE

(Otrzymano dn. 11. X. 1948).

Wielkie znaczenie, jakie zyskała synteza żelazinu srebra, jako środek badawczy przy identyfikowaniu wodorotlenków żelazowych, stało się przyczyną żywszego interesowania się samym żelazinem srebra. Swego czasu A. Krause i współpracownicy[1]) stwierdzili niezależność składu żelazinu od ilości dodanego srebra i od czasu trwania syntezy w wyższej temperaturze i w końcu na podstawie oznaczeń promieniami Roentgena określili jego strukturę krystaliczną. Posługując się często żelazinem srebra, zauważyłem ciekawe zjawisko stopniowego tworzenia się tego związku z substancyj wyjściowych. Ma ono znaczenie w interpretacji przebiegu reakcji podczas syntezy żelazinu i zasługuje na krótkie choć omówienie. Obserwacje, opisane poniżej, dokonane zostały przy użyciu poli-orto-wodorotlenku żelazowego[2]) jako substancji wyjściowej.

Syntezę żelazinu srebra wykonuje się zazwyczaj w temperaturze wrzenia, dzięki czemu przebiega ona szybko i daje produkt bardzo trwały. Inaczej rzecz się ma podczas dokonywania syntezy w temperaturze pokojowej. W tych warunkach synteza przebiega powoli i pozwala na wyodrębnienie takiej formy żelazinu, która traci srebro podczas mycia amoniakiem i z biegiem czasu pod wpływem tego odczynnika całkowicie się rozpada na wodorotlenek żelazowy i odpowiedni związek srebra. Preparat, myty krótko lecz energicznie amoniakiem celem usunięcia nadmiaru tlenku srebra, daje zdjęcie rentgenowskie, wykazujące typowe linie żelazinu srebra. Dalsza część tego preparatu, myta amoniakiem do zaniku srebra w przesączu, nie wykazuje już tych linij. Zanikanie żelazinu srebra w przemywanej substancji stwierdzić można też bezpośrednio wzrokowo, bowiem produkt reakcji pierwotnie lekko matowy i przetykany gdzieniegdzie czerwonymi ziarenkami żelazinu srebra, staje się z biegiem czasu coraz bardziej połyskujący, zaś ziarenka żelazinu stają się coraz rzadsze i w końcu giną. Po dostatecznie długim myciu preparat przybiera znów wygląd ciała wyjściowego czyli poli-orto-wodorotlenku żelazowego. Analiza chemiczna

tak wymytego produktu potwierdza dane rentgenoskopowe, wskazujące na brak w nim żelazinu srebra.

Wspomniane powyżej pozornie błahe spostrzeżenie ma jednak swoją wartość. Wyjaśnia ono sposób powstawania żelazinu. Wykazuje ono, że pierwotnie tworzą się połączenia sorbcyjne, które dopiero z biegiem czasu przechodzą w ciała o wszelkich cechach związku chemicznego. Taki przebieg reakcji przyjmowany był już dawniej przez A. Krausego[3]) i w powyższym spostrzeżeniu znalazł potwierdzenie. Tego rodzaju przebieg reakcji obala poglądy tych badaczy, którzy dla reakcji tworzenia się żelazinu srebra wobec wodorotlenku sodu, pragnęliby przyjąć tworzenie się wpierw żelazinu sodu a następnie dopiero żelazinu srebra drogą podwójnej wymiany związku sodowego z wodorotlenkiem srebra. Gdyby tak było, powinien się odrazu utworzyć znany, trwały związek. Warto tu zaznaczyć, że udało się już otrzymanie żelazinu srebra pod nieobecność NaOH z samego tlenku srebra i wodorotlenku żelazowego,[4]) co jest potwierdzeniem wyżej przytoczonego rozumowania.

Korzystam ze sposobności, by wyrazić wdzięczność Panu Profesorowi Dr. A. Krausemu za liczne dyskusje, które między innymi na temat żelazinu srebra ze mną prowadzić raczył.

Poznań, Uniwersytet
Zakład Chemii Nieorganicznej

Summary.

The author describes the formation of silver ferrite from ferric hydroxide and silver oxide in presence of water at 20°C. The reaction begins by adsorption of the silver ion on the ferric hydroxide and gives finally a real compound, stable against ammonia. The intermediate formation of sodium ferrite was not observed and is not necessary.

PRZYPISY

1) A. Krause i K. Pilawski, Z anorg. u. allg. Chem. **197**, 301 (1931) A. Krause, Z. Ernst, St. Gawrych i W. Kocay, Z anorg. u. allg. Chem. **228**, 352 (1936); A. Krause i A. Lewandowski, Z anorg. u. allg. Chem. **239**, 305 (1938). 2) A. Krause i M. Ciokówna, Z anorg. u. allg. Chme. **204**, 23 (1932). 3) A. Krause, A. Szeliga i H. Szczekocki, Ber. **70**, 1969 (1937), A. Krause i A. Lewandowski l. c. 4) A. Lewandowski, Rozprawa doktorska, Poznań (1937).

WIKTOR WAWRZYCZEK

PRZYCZYNEK DO POZNANIA REAKCJI SOLI KOBALTU Z ANTYPIRYNĄ

THE CONTRIBUTION TO THE RESEARCH ABOUT THE REACTION OF SALT OF COBALT AGAINT ANTIPYRIN

(Otrzymano dn. 12. III. 1949)

W ostatnich latach w rozwoju chemii analitycznej obserwujemy coraz to więcej stosowanie związków organicznych do wykrywania metali, czy też reszt kwasowych kwasów nieorganicznych. Odczynniki organiczne mają tę wyższość od nieorganicznych, że z danym kationem czy też anionem strącają osad poszukiwanego składnika w postaci wielkiej drobiny, zawierającej go stosunkowo niewiele, przez co zwiększa się czułość danej reakcji. Wytrącony kompleks, zazwyczaj połączenia typu addycyjnego, w postaci osadu lub w formie rozpuszczalnej, łatwo rozpuszcza się w odczynnikach organicznych niemieszających się z wodą czy też badanym roztworem, przy czym przybiera charakterystyczne zabarwienie. Wiele tych reakcji jest tak czułych, i zużywają tak małą ilość odczynnika, że nadają się one do wykrywania kationów czy też anionów metodą kroplową albo plamkową na bibule filtracyjnej.

Przebywając dłuższy czas w laboratorium chemicznym Akad. Górniczej w M. Ostrawie, miałem możność zapoznania się z metodami stosowania odczynników organicznych do wykrywania kationów i anionów na drodze jakościowej i ilościowej.

W pracy niniejszej pragnę zapoznać czytelników z reakcją jonu kobaltawego ($Co^{\cdot\cdot}$) z antypiryną.

Reakcja antypiryny (1-fenyl-2,3,-dwumetylo-5-pyrazolon) z kationami ciężkich metali była badana już przez wielu autorów.[1]) Ostatnio zaś pojawiła się praca czeskich uczonych, A. Okáca i J. Celehovskeho[2]) dotycząca reakcji soli kobaltu i miedzi z antypiryną. Jako odczynniki do wykrywania soli kobaltu podają: 1) n. roztwór HCl, 2) 5%-wy roztwór rodanku potasowego, 3) 10%-wy roztwór wodny antypiryny. Zaś jako rozpuszczalnik powstałego połączenia kompleksowego używają chloroformu, przy czym ten ostatni w razie obecności Co zabarwia się według autorów na niebiesko.

Część doświadczalna

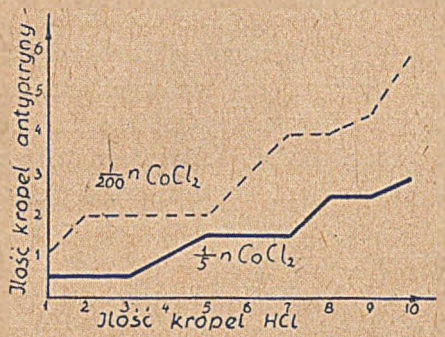
Sporządzono: 1/2n, 1/50n, 1/200n, 1/400n, 1/2000n oraz 1/4009n roztwory krystalicznego chlorku kobaltawego $CoCl_2 6H_2O$ f-my Merck. Każdy przeto ccm tak sporządzonego roztworu zawiera kolejno: 14,735 mg Co, 0,589 mg Co, 0,147 mg Co, 0,073 mg Co, 0,014 mg Co oraz 0,007 mg Co. Reakcję przeprowadzono w małych probówkach o wymiarze 100 × 8 mm. Do każdorazowej próbki pobierano 0,3 ccm danego roztworu, zakwaszonego 2 kroplami 1/5n HCl, po czym dodano po 3 krople 3%-go roztworu rodanku amonowego i 10%-go wodnego roztworu antypiryny, a następnie 0,3 ccm chloroformu względnie nitrobenzenu i wstrząsano.

Doświadczalnie przekonano się, że obojętne lub zasadowe roztwory soli kobaltu reakcji nie dają. Natomiast badaną próbkę można zakwasić dowolnym kwasem mineralnym, czy też organicznym, nawet słabym roztworem kwasu winowego. Gdy natomiast badaną próbkę zakwasimy stężonym kwasem azotowym, wówczas przy miernej ilości użytego kwasu pojawia się zielonkawe zabarwienie szybko znikające, przy większych zaś ilościach stęż. kwasu azotowego reakcja nie zachodzi, gdyż w tym wypadku kwas azotowy reaguje z antypiryną, dając połączenia typu nitrowego.[3]) Warstwa chloroformowa lub nitrobenzenowa zabarwia się na czerwonobrązowo, właśnie od połączeń nitrowych antypiryny. Roztwory soli kobaltu bardziej stężone (1/2n) przy stopniowo wzrastającej ilości stęż. kwasu azotowego powodują zabarwienie warstwy chloroformowej względnie nitrobenzenowej w pierwszej chwili na kolor niebieski, stopniowo przechodzący w kolor zielony, który następnie znika, przy czym szybkość zanikania zabarwienia rośnie ze wzrostem użytego kwasu azotowego. Jeśli ilość stęż. kwasu azotowego przekroczy objętość badanego płynu, wówczas reakcja jest ujemna. W miarę, jak stężenie soli kobaltu spada, wówczas dla tej samej ilości stęż. kwasu azotowego czułość reakcji szybko zdąża do zera.

Dodając kolejno do tej samej ilości roztworu soli kobaltu o tym samym stężeniu, coraz to większą ilość stęż. kwasu mrówkowego (80%-go), stwierdzamy, że ta sama ilość użytego roztworu antypiryny powoduje zabarwienie warswy chloroformowej lub nitrobenzenowej od barwy zielonej do blado zielonkawej z łagodnymi przejściami, co najlepiej obserwować na białym tle, trzymając probówki obok siebie, nachylone w kierunku widzenia. Tu, podobnie jak w przypadku stosowania stęż. kwasu azotowego, stwierdzamy, że przy użyciu soli kobaltu bardziej stężonych kwas mrówkowy w daleko mniejszym stopniu przeszkadza reakcji, aniżeli w przypadku stosowania roztworów rozcieńczonych.

Zakwaszając badane próbki soli kobaltu o tym samym stężeniu coraz to większą ilością stęż. kwasu solnego stwierdzamy, że w tym wypadku należy użyć coraz to większej ilości roztworu antypiryny w celu wywołania

zielonego zabarwienia warstwy chloroformowej. Na wykresie 1 podano przebieg krzywej zużycia antypiryny dla roztworów 1/50n i 1/200n $CoCl_2$ (krzywa ciągła i przerywana). Z wykresu tego widzimy, że w miarę jak stężenie soli kobaltu rośnie, zużywa się mniej odczynnika (antypiryny) wywołującego to samo zabarwienie warstwy chloroformowej lub nitrobenzenowej. Roztwory soli kobaltu, w obecności małej ilości kwasu solnego, po dodaniu małej ilości antypiryny, wytrącają zielonkawy osad, podczas gdy te same roztwory soli kobaltu silniej zakwaszone, zadane tą samą ilością roztworu antypiryny, dają osad również zielonkawy, szybko znikający. Dalej przekonano się, że małe ilości roztworu antypiryny, bez względu na stopień zakwaszenia kwasem solnym, wytrącają w pierwszej chwili osad jasno zielony szybko znikający. Dopiero nadmiar użytego odczynnika wywołuje trwały osad zielony, który jednakże po dodaniu wody również szybko znika. Przy wykrywaniu kobaltu za pomocą antypiryny nie jest warunkiem koniecznym a zarazem potrzebnym dodawanie tak długo odczynnika aż do wydzielenia osadu, lecz w przypadku roztworów soli kobaltu bardziej stężonych wystarczy jedna kropla antypiryny, zaś przy wykryciu Co w roztworach mocno rozcieńczonych trzeba użyć większej ilości roztworu antypiryny w celu wywołania zielonkawego zabarwienia warstwy chloroformowej względnie nitrobenzenowej.



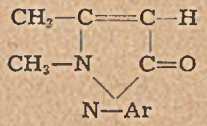
Rys. 1.

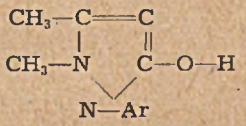
Doświadczalnie przekonano się, że w przypadku wykrywania Co w roztworach bardzo rozcieńczonych (np. 1/4000n $CoCl_2$) lepiej posługiwać się nitrobenzenem, aniżeli chloroformem, gdyż w pierwszym przypadku warstwa zabarwia się na kolor jasno zielonkawo-żółty, w drugim zaś przypadku na kolor blado zielonkawy, w krótkim czasie znikający. Wskazane jest w tym wypadku przeprowadzić próbę ślepą dla porównania zabarwienia. Wytworzone zielone względnie niebieskie zabarwienie warstwy chloroformowej, po dodaniu większej ilości wody i lekkim wstrząśnięciu, zupełnie znika, podczas gdy zabarwienie zielone lub niebieskie w warstwie

nitrobenzenowej, nawet przy silnym wstrząsaniu, nie znika (w przypadku większej ilości soli Co), a jedynie kolor jaśnieje (np. niebieski przechodzi w jasno zielony). W przypadku stosowania nitrobenzenu jako rozpuszczalnika otrzymujemy w większości przypadków zabarwienie zielone, podczas gdy warstwa chloroformowa raczej barwi się na kolor niebieski, czasami zmieniający się na zielony. To zabarwienie niebieskie warstwy chloroformowej zależy między innymi od stężenia soli kobaltu. Mocno rozcieńczone roztwory dają zabarwienie zielonkawe do wyraźnie zielonego, bardziej stężone od zielono-niebieskiego do niebieskiego. Przy małych ilościach Co dobrze jest również stosować mieszankę chloroformu i nitrobenzenu (1 : 1), lub mieszankę nitrobenzenu i eteru etylowego (1 : 1), w przypadku ostatnim warstwa zabarwia się na kolor zielonkawy, oglądany najlepiej na białym tle.

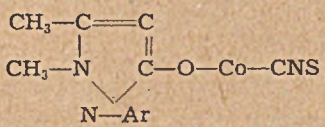
Z zasady przy wykrywaniu Co z soli bardzo rozcieńczonych należy używać jak najmniejszej ilości kwasu solnego względnie octowego, gdyż w przeciwnym wypadku trzeba użyć wielkiej ilości antypiryny. Roztwory soli Co bardziej stężone wprawdzie też zużywają większą ilość antypiryny przy zakwaszaniu badanej próbki większą ilością kwasu, jednakże nigdy w tym stosunku co roztwory silnie rozcieńczone. Tak np. 0,3 ccm 1/2000n $CoCl_2$, zakwaszone 6 kroplami stęż. HCl, przy dodaniu 1 kropli antypiryny zabarwienia nie daje, podczas gdy roztwór 1/50n $CoCl_2$ w tych samych warunkach nadaje już odcień zielony warstwie chloroformowej względnie nitrobenzenowej.

Rola kwasu solnego, zdaniem autora, sprowadza się tylko do przekształcenia drobiny antypiryny wg schematu:





która następnie z rodankiem kobaltu daje połączenie typu: $C_{11}H_{11}N_2O.CoCNS$, przy czym jako produkt uboczny powstaje tu kwas rodanowy.



Wytworzony w ten sposób związek rodanato-kobaltan antypiryny pod wpływem wody ulega hydrolizie, przy czym zabarwienie to znika. Nie jest rzeczą również wykluczoną, że w tym wypadku powstaje związek typu addycyjnego, na co wskazuje między innymi fakt, że wydzielony mocno

rozdrobniony osad rodanato-kobaltanu antypiryny w nieco wyższej temperaturze zupełnie znika, zaś za oziębieniem powraca (podobnie zachowuje się związek addycyjny skrobi z jodem). Dodając teraz do tak ciepłego roztworu rodanato-kobaltanu antypiryny nitrobenzenu stwierdzamy, że warstwa nitrobenzenowa zabarwia się na kolor zielony (przeświecający), nie znikający nawet w temp. wrzenia.

Dodając do roztworu soli Co nieodpowiednią ilość rodanku amonowego obserwujemy, że antypiryna strąca tylko część Co w postaci niebieskiego osadu dającego się łatwo ugniatać. Osad ten rozpuszcza się w stęż. HCl, przy czym powstaje niebiesko-zielone zabarwienie. Kropla tego roztworu, rozcieńczona wodą daje z chlorkiem żelazowym krwiste zabarwienie (obecność jonu CNS). Dodając do tak rozpuszczonego (przed tym starannie oczyszczonego) osadu w stęż. HCl nieco wody, powodujemy odbarwienie roztworu, w którym chloroform lub nitrobenzen się nie barwią. Dodając jednak kilka kropli rodanku amonowego i roztworu antypiryny spostrzegamy, że warstwa nitrobenzenowa względnie chloroformowa zabarwia się na zielono. Sam dodatek rodanku lub antypiryny nie powoduje zabarwienia chloroformu lub nitrobenzenu.

Przekonano się dalej, że stosowanie stężonych roztworów rodanku amonowego bynajmniej reakcji nie przeszkadza, lecz wręcz przeciwnie. Jeśli chodzi o wykrywanie małych ilości Co, to wskazane jest posługiwanie się bardziej stężonymi roztworami rodanku. Zauważono dalej, że w przypadku stosowania rozc. roztworu rodanku stężone roztwory soli Co barwią warstwę chloroformową oraz nitrobenzenową na kolor zielony, stężone zaś roztwory rodanku w tych samych warunkach na kolor niebieski. Jeśli będziemy posługiwali się roztworami rodanku amonowego o różnych stężeniach, wówczas dla jednego i tego samego roztworu soli Co wywołamy zabarwienie warstwy nitrobenzenowej lub chloroformowej od barwy jasno zielonej do niebieskiej z łagodnymi przejściami.

Laboratorium Chemiczne
przy I Państw. Lic. i Gimn. w Cieszynie

Summary.

The author gives the results of his researches concerning the reactions of salt of cobalt with antipyrin. The salt of cobalt with antipyrin in presence of any acid added to NH_4CNS give in superabundance of reagant green-blue deposit, probably the fusion of rodanato-cobaltan of antipyrin, or else a fusion of addition character. Thus formed combination dissolves in $CHCl_3$ and $C_6H_5NO_2$ with the coloration from pale green to blue according to the concentration of salt of cobalt. In the work in question the

author serves himself rather with $C_6H_5NO_2$ than $CHCl_3$ through which the sensitivity of reaction is somewhat increased. Thus produced deposit completely dissolves in a little higher temperature and returns while cooled. The coloration in the layer $C_6H_5NO_2$ is durable even at the boiling point. The coloration of layer $CHCl_3$ or $C_6H_5NO_2$ also depends upon the influence of the concentration NH_4CNS. The dilutet solutions of NH_4CNS with salts of cobalt colour the layer $CHCl_3$ or $C_6H_5NO_2$ green, while the same solutions of salt cobalt in presence of concentrated NH_4CNS take the blue colour.

Laboratory of Chemistry
Secondary School in Cieszyn, Poland.

PRZYPISY

1) I. M. Kolthoff, H. Hamer, Pharm. Weekbl. **61**, 1222 (1924); F. Hölzl, Monatshft. **56**, 82 (1930); B. Tougarinow, Ann. soc. sci. Bruxelles B **50**, 145 (1930), Zentrbl. **1931**, I. 1321; K. Woynow, Chem. Ztg. **55**, 914 (1931); J. Foucry, Journ. de Pharm. et Chem. (8) **17**, 432 (1933); A. Martini, Mikrochem. **16**, 233 (1935); J. V. Dubsky, E. Krametz, J. Trtilek, Collect. **7**, 311 (1935), **8**, 141 (1936); J. V. Dubsky, N. Wintrová, Collect. **11**, 526 (1939); 2) A. Okác, J. Celechowsky, Chem. listy **43**, 1 (1949). 3) van Zyp. Pharm. Zentb. 103, (1934).

EDUARDO COFFARI i AMBROGIO RIPAMONTI

ŻYWICE AKRYLOWE Z KWASU MLEKOWEGO WYTWARZANE W ITALII

ACRYLIC RESINS FROM LACTIC ACID IN ITALY

(Otrzymano dn. 20. IV. 1949.).

Wśród nowych żywic termoplastycznych, otrzymywanych przez polimeryzację, estry kwasu akrylowego (a szczególnie ester metylowy) zawsze były wysoko cenione na rynku międzynarodowym dzięki swym cennym właściwościom oraz różnorodnym zastosowaniom praktycznym w wielu gałęziach przemysłu, zwłaszcza w przemyśle włókienniczym (trwałe ubrania, tkaniny wodoszczelne, tkaniny impregnowane olejem itp.), lakierniczym, skórzanym i papierniczym.

Znaczenie ich wciąż rosło, szczególnie dla wyrobu trwałych ubrań, które jak dotychczas są najlepsze ze wszystkich. Jedynie wysoka cena do pewnego stopnia ograniczała ich rozpowszechnienie.

Powszechnie stosowana metoda syntezy została po raz pierwszy zrealizowana w Niemczech. Estry akrylowe otrzymuje się, wychodząc z etylenu, poprzez tlenek etylenu i jego cjanhydrynę.

Słabą stroną tego procesu jest, że wychodzi on z tlenku etylenu, który na ogół jest kosztowny, kłopotliwy w zastosowaniu przemysłowym i powoduje poważne trudności podczas wyodrębniania czystego monomeru. Wszystko to przyczynia się do powiększenia kosztów produkcji.

Od dłuższego już czasu poszukiwano innych kierunków syntezy, mając na celu uproszczenie samej procedury i stosowania tańszych i łatwiej dostępnych materiałów wyjściowych. Jak dotychczas poszukiwania te nie dały godnych uwagi wyników, nadających się do praktycznego wykorzystania, z wyjątkiem procesu, kóry wychodzi z kwasu mlekowego. Proces ten został po raz pierwszy zrealizowany przez autorów w Italii w r. 1946.

Zagadnienie powyższe rozpatrywane było w różnych krajach, szczególnie w U. S. A., a wyniki starannych badań w skali laboratoryjnej zostały opublikowane. Główna przeszkoda w zrealizowaniu metody na skalę techniczną polegała zawsze na wrażliwości procesu pyrolizy, stanowiącego jedną z faz syntezy.

Nie mamy wiadomości o żadnej innej fabryce, pracującej według tej metody.

Nowa synteza obejmuje następujące fazy:

a) estryfikację kwasu mlekowego, zazwyczaj za pomocą metanolu i oddzielenie utworzonego estru;

b) acetylowanie estru bezwodnikiem octowym (lub ketenem) w celu otrzymania estru metylowego kwasu acetoksy-propionowego;

c) Pyrolizę, mającą na celu dojście do monomerycznego estru metylowego kwasu akrylowego oraz jego destylację celem oddzielenia od kwasu octowego (polimeryzacja odbywa się w emulsji, w grudkach lub w rozpuszczalnikach).

Surowcami potrzebnymi są: kwas mlekowy, metanol (lub jakikolwiek inny alkohol dla żywic specjalnych) oraz bezwodnik octowy. Praktycznie cały bezwodnik odzyskuje się w postaci kwasu octowego, tak iż w grę wchodzi jedynie koszt ponownego przeprowadzenia kwasu w bezwodnik.

W zakładach naszych wszystkie współczynniki wydajności pozostają niezmienne i są całkiem zadowalające; czysty produkt może być otrzymany bez żadnego kłopotu. Za punkt wyjścia może służyć każdy preparat kwasu mlekowego, nawet pochodzący z materiałów, zawierających dużo zanieczyszczeń i śluzu (jak np. melas buraczany), i to bez wstępnego oczyszczania.

Kwas mlekowy może być otrzymany z materiałów bardzo różnorodnych, a więc również z odpadków rolniczych, nie mających większej wartości handlowej, jak melasy przemysłu cukrowniczego, skrobia różnego pochodzenia (np. zepsute zboże), glukoza otrzymana przez scukrzenie drewna, ścieki z fabryk celulozy.

Poza tym fermentacja mleczna jest niezwykle prosta, również z punktu widzenia aparatury, która składa się jedynie z drewnianych zbiorników i aparatów koncentracyjnych.

Fabryka nasza w Italii po trzech latach ruchu wykazała, że wszelkie trudności procesu, tak chemiczne jak i mechaniczne, zostały pokonane.

Z powyższych faktów wnioskujemy nie tylko, że otrzymywanie żywicy akrylowej z kwasu mlekowego daje korzystne wyniki, lecz także i to, że przeszkoda, która dotychczas hamowała stosowanie tej żywicy, tj. wysoka cena, została definitywnie usunięta.

Szczególnie w krajach, dysponujących dużymi ilościami odpadków rolniczych nadających się do przeróbki na kwas mlekowy, koszty produkcji pochodnych akrylowych powinny być niskie, jeżeli tylko koszty innych czynników, jak metanolu, bezwodnika octowego oraz energii i robocizny, nie są zbyt wysokie.

Mediolan (Italia)

Summary

Among the new thermoplastic resins obtained by polymerization, the esters of acrylic acid (and particulary methyl ester) have been always much appreciated on the international market, owing to their precious qualities and the various practical uses in many branches of industry, particularly in textiles (durable dressing, water proof substances, oil-cloths, etc.) in varnishes, leathers, papers.

The importance was still growing, especially for durable dressing which is the best up to now. Only high cost has limited consumption to a certain extent.

The synthesis of acrylic polymers generally used was first realised in Germany: starting from ethylene, trough etylene oxide and its cyanhydrin acrylic esters are obtained.

This process has the disadvantage of starting from etylene oxide which is generally expensive, industrially toilsome and presents serious difficulties for the isolation of pure monomer. All these facts contribute towards high production cost.

Since a long time it has been searched for other lines of synthesis, both in view of finding a simpler process and of using cheaper and more available stuffs. Up to now, nome of these lines has yielded any noteworthy practical applicaion, except the process starting from lactic acid, first industrially realised in Italy by the authors (1946).

This problem has been considered in various countries, especially in the U. S. A. and the results of careful experiments on a laboratory scale have been published. The principal obstacle to an industrial realisation has always been the delicasy of the pyrolytic action, which is part of the synthesis process.

We don't know of any other plants working on this line.

The new synthesis includes the following phases:

a) esterification of lactic acid, generally by means of methyl alcohol and separation of formed lactate.

b) acetylation of the lactate by means of acetic anhydride (or with ketene) in order to obtain methyl ester of acetoxy-propionic acid.

c) pyrolysis in order to get to the methyl acrilate monomer and its distillation to separate it from acetic acid (polymerization in emulsion, in lumps or in solvents).

The raw materials required are: lactic acid, methyl alcohol (or any other alcohol for special resins) and acetic anhydride. Practically the anhydride is totally recovered as acetic acid, so that its cost affects only the amount required for the reconversion from acid in to anhydride.

In our works all ratios of efficiency are constant and quite satisfactory and a pure monomeric product is obtained without trouble. We can start directly from any lactic acid, even from the acid obtained by fermentation of stuffs having large amount of impurities and slime (such as beetroot molasses) without any previous purificaion.

Lactic acid can be obtained from widely different materials even from agricultural waste products having no appreciable commercial value, such as molasses in the sugar-making industry, starch from any source (decayed cereals) glucose from wood saccharification, waste waters from cellulose work plants.

Moreover lactic fermentation is extremely simple even from the standpoint of equipment which consists only of wooden tanks and concentration apparatus.

Our plant in Italy has shown, after three years activity that all difficulties of process both chemical and mechanical, have been overcome.

For all these reasons we may conclude not only that it is advantageous to obtain acrylic resin from lactic acid, but also that the obstacle which up to now prevented consumption i. e. high cost, is now definitively removed.

Particularly for countries having at their disposal agricultural refuses capable of being converted into lactic acid the cost of acrylic derivatives necessarily must be low providet the quota affecting it because of the use of methyl alcohol, acetic anhydride, energy and labour are not too high.

Milan (Italy).

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 PTCh. Prace ogłoszone w językach obcych mogą być drukowane w Rocznikach Chemii w skróceniu (autoreferaty, referaty). Materiał jest drukowany w kolejności nadsyłania do Redakcji.

Prace badawcze są honorowane w wysokości 5000 zł za całość, notatki laboratoryjne — 2000 zł, prace referatowe — 750 zł. za stronicę druku.

AUTORZY proszeni są o możliwie zwięzłe i treściwe pisanie prac z pominięciem w pracach doktorskich szczegółowego omawiania historii i literatury przedmiotu. Zasadnicza praca nie powinna przekraczać 12 str. druku. Redakcja nie może ogłaszać prac dzielonych na części, które nie obejmują całokształtu opracowania opisywanego zagadnienia. Do prac należy dołączyć streszczenie (może być szczegółowe) w języku obcym: angielskim lub francuskim. W wybranym przez autora języku mogą być podane dodatkowo tytuły i nagłówki tablic dołączonych do pracy. Dłuższe streszczenia w językach obcych Redakcja przyjmuje jedynie wtedy, gdy są zupełnie poprawne nie tylko pod względem treści, ale i formy.

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. R o b e r s o n, J. Chem. Soc. 94, 1241 (1909). 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

RYSUNKI, 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.

ODPOWIEDZIALNOŚĆ za treść prac ponoszą Autorzy. Za 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.

KOREKTĘ (drugą) prowadzą sami Autorzy, przy czym ponoszą oni koszta, spowodowane dokonywaniem większych zmian w pierwotnym tekście rękopisu. Korekty autorskie sankcjonują ostatecznie tekst i formę artykułu. Autorzy proszeni są o ich podpisywanie.

ADRES REDAKCJI: Łódź, Politechnika, Plac Zwycięstwa 2.
Prof. A. Dorabialska.

ADRES ADMINISTRACJI: Warszawa, Politechnika, Koszykowa 75. Polskie Towarzystwo Chemiczne.

BIBLIOTEKA POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

ROCZNIKI CHEMII

(ANNALES SOCIETATIS CHIMICAE POLONORUM)

Vol. 23 1949
N 4.

Tome 23 1949
N 4.

CONTENTS: SOMMAIRE:

BIOGRAPHICAL NOTES: ARTICLES BIOGRAPHIQUES

Pg.

1. *E. Trepka:* Ing. F. Wiślicki. Notice nécrologique 253

PAPERS: MEMOIRES:

7. *A. Lewandowski:* The Chemical- and X-Ray Analysis of some Mixtures of Ferric Hydroxides 256
8. *W. Hermanowicz:* Studies on Allantoic Acid 260
9. *W. Zacharewicz:* Sur l'action de l'oxyde de selénium sur le limonène 301
10. *B. Skowrońska:* Les études synthetiques sur les composés du type de thiazol 313
11. *T. Mazoński:* Diamines of Diphenylsulphide as Bases for Naphtol AS 318

NOTES OF A LABORATORY: NOTICES:

1. *A. Lewandowski:* Cotribution to the Characteristics of Silver Ferrite 336
2. *W. Wawrzyczek:* The Contribution to the Research about the Reaction of Salt of Cobalt againt Antipyrin 338
3. *E. Coffari* and *A. Ripamonti:* Acrylic Resins from Lactic Acid in Italy 344