

~~10.614/II~~  
P.162/50  
T. 24 (1950)

Zeszyt 1-6

# ROCZNIKI CHEMII

(ANNALES SOCIETATIS CHIMICAE POLONORUM)

ORGAN  
POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

ZAŁOŻONY PRZEZ  
JANA ZAWIDZKIEGO

PRZEWODNICZĄCY KOMITETU REDAKCYJNEGO  
WIKTOR KEMULA

REDAKTORZY:  
JÓZEF HURWIC i JAN ŚWIDERSKI

WARSZAWA 1950

NAKŁADEM POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO  
Z ZASIĘKU MINISTERSTWA SZKÓŁ WYŻSZYCH I NAUKI

# TREŚĆ

## ARTYKUŁ WSTĘPNY:

Wiktor Lampe — „Początki Chemii“ Jędrzeja Śniadeckiego . . . . .	3
--	---

## WSPOMNIENIA POŚMIERTNE:

A. Dorabalska i W. Kisielow — Stanisłak Pilat (1881—1941) i Ewa Neyman-Pilatowa (1909—1945) . . . . .	11
Zofia Jerzmanowska — Roman Małachowski (1887—1944) . . . . .	24
Józef Zawadzki — Marian Świderek (1897—1949) . . . . .	43
Jan Świdorski — Zdzisław Macierewicz (1907—1949) . . . . .	46

## CHEMIA NIEORGANICZNA:

Tadeusz Miłobędzki — O powstawaniu podfosforanów . . . . .	48
B. Józefowicz, S. Witekova i W. Żubrańska — Rozpuszczalność trójtlenku arsenu w wodnych roztworach elektrolitów . . . . .	64
A. Kranse, A. Świda i A. Hermannówna — Reakcja benzydynowa wodorotlenków i tlenków żelazowych . . . . .	77

## CHEMIA ORGANICZNA:

R. Małachowski i L. Jurkiewicz — O działaniu tlenocyjanku węgla na węglowodory nienasycone . . . . .	88
Władysław Kahl — Badania nad saponiną buraczną . . . . .	118
Jaroslav Böhm — Nitrowanie 5,6-benzochinoliny . . . . .	128
Janina Dżułyńska — O ubocznym produkcie syntezy kwasu homotereftalowego . . . . .	135
Zdzisław Macierewicz — Synteza laktonu substancji macierzystej jangoniny . . . . .	144
Z. Macierewicz i J. Janiszewska-Brożek — Budowa $\alpha^3$ -podstawionych $\alpha^2\gamma$ -pyrononów . . . . .	167

## CHEMIA FIZYCZNA:

Halina Basińska — O trwałości hydrozolu chlorku srebra . . . . .	177
Halina Basińska — O trwałości hydrozolu rodanku srebra . . . . .	188

## CHEMIA ANALITYCZNA:

Zofia Błaszowska — Szybkie oznaczanie składu mieszanin soli sodowych i potasowych. Metoda zmętnienia . . . . .	193
--	-----

## TECHNOLOGIA CHEMICZNA:

Teodor Kirker — Projekt wyrażania twardości wody w stopniach polskich . . . . .	203
W. Kuczyński i Z. Zagórski — Sorpcja benzenu przez niektóre żele tlenku glinu . . . . .	211

## NOTATKI LABORATORYJNE:

L. Czerski — Synteza 4-benzylofenantrenu . . . . .	218
E. Taszner i A. Bromirska-Taszner — Przyrząd do przeprowadzania różnych operacji w preparatyce organicznej . . . . .	221
Roman Małachowski — Niektóre reakcje tlenocyjanku węgla . . . . .	229

## ARTYKUŁY POLEMICZNE:

Witold Tomassi — Udział potencjału styku między metalami w sile elektromotorycznej ogniwa . . . . .	238
---	-----

## RECENZJE

KRONIKA POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO . . . . .	248
	251

NALEŻY ZWIĘKSZYĆ PRODUKCJĘ PRZEMYSŁU  
CHEMICZNEGO PRZESZŁO 3,5-KROTNIĘ  
I PRZEKSZTAŁCIĆ GO W OPARCIU O WYKO-  
RZYSTANIE BOGACTW NATURALNYCH KRAJU  
W DRUGI PO PRZEMYSŁE WĘGLOWYM PRZE-  
MYSŁ NARODOWY POLSKI.

*(Ustawa o 6-letnim Planie Rozwoju  
Gospodarczego i Budowy Podstaw  
Socjalizmu za lata 1950-1955,  
Rozdział II, P. 17).*



P. 162/50

**„POCZĄTKI CHEMII“ JĘDRZEJA ŚNIADECKIEGO****W 150-lecie pierwszego wydania**

WIKTOR LAMPE

Koniec wieku XVII i początek XIX jest w historii narodu polskiego epoką przełomową, charakteryzującą się koniecznością dostosowania życia do nowych warunków, spowodowanych utratą niepodległości państwowej w 1795 roku.

Na tle ogólnego przygnębienia i upadku ducha zjawiają się na horyzoncie poczynania społecznych trzech wielkopole. Staszic działał w Warszawie; Jan Śniadecki, wybitny profesor — najpierw na Wszechnicy Jagiellońskiej, później w Uniwersytecie Wileńskim, (matematyk, astronom); brat tegoż, Jędrzej Śniadecki, zajmował katedrę w Wilnie; nazwany został przez potomność praojcem chemii polskiej za zasługi względem upowszechnienia nauki tej w Polsce.

Jędrzej Śniadecki studiował medycynę w Krakowie, uzupełnił swe wykształcenie zawodowe w Pawii i tam uzyskał doktorat medycyny i filozofii. Następnie udał się do Edynburga, gdzie podczas dwuletniego pobytu zaznajomił się z najnowszymi postęпами nauk przyrodniczych. Spośród nich chemia przeżywała okres renesansu: wrzała wśród badaczy zacięta walka zagorzałych zwolenników flogistonu z coraz liczniejszymi wyznawcami poglądów genialnego Lavoisiera.

W Edynburgu wykładał chemię Black, zasłużony badacz i znakomity eksperymentator; — z naukowych jego zdobyczy wymienić można odkrycie ciepła topnienia oraz ciepła właściwego. Był on początkowo flogistykem; w okresie pobytu Śniadeckiego w Edynburgu uznawał już słuszność teorii propagowanej przez wielkiego Francuza i ugruntowanej na przekonywujących dowodach doświadczalnych.

Studia i pobyt w Anglii ostatecznie skierowały umysł młodego i w wysokim stopniu uzdolnionego doktora medycyny i filozofii, Śniadeckiego Jędrzeja, ku chemii. Pociągnęły go ożywcze prądy, żłobiące wartki nurt w skostniałej — pod wpływem idei flogistonowej — nauce; staje się Śniadecki żarliwym apostołem nowych prądów. Po wyjeździe z Anglii





rok cały jeszcze studiuje w Wiedniu, gdzie — możnaby powiedzieć — nabiera sił do oczekującego go posłannictwa — i w 1796 roku wraca do Ojczyzny.

Rok następny zastaje Śniadeckiego na katedrze chemii i farmacji w Uniwersytecie Wileńskim, gdzie uczony ten, obdarzony umysłem bardzo szerokim i samodzielnym, zasłynął wkrótce jako znakomity prelegent, wytrawny badacz i szczęśliwy reformator nauczania chemii.

Pierwszym radykalnym krokiem nowego profesora było w prowadzenie do swych wykładów języka polskiego, zamiast używanej na ziemiach polskich w nauce łaciny. Prelekcje Śniadeckiego pociągały licznych słuchaczy różnego wieku, z szerokich warstw społeczeństwa pochodzących. Powodzenie towarzyszące prelegentowi miało źródło nie tylko w użyciu mowy ojczystej do wyjaśniania zagadnień

# POCZĄTKI CHEMII

STOSOWNIE DO TERAZNIEJSZEGO  
TRY UMIEJĘTNOŚCI STANU

D L A

POZYTIWU UCZNIÓW I SŁUCHACZÓW UŁOŻONE  
K ZA WZÓR LECYI AKADEMICKICH SŁUŻYB  
MAIĄCE

PRZEZ JĘDRZEJA

## SNIADECKIEGO

*Filozofii i Medycyny Doktora, Chemii  
i Farmacyi w Szkole Głównej Litera-  
turze Zwyyczajnego Publicznego Pro-  
fessora.*

---

TOM PIERWSZY

---

W W I L N I E  
W DRUKARNI AKADEMICKIEJ  
ROKU 1800.

chemicznych, które gruntownie opanował, lecz także we wrodzonym talencie krasomówczym. Poza tym wzmiankować należy, że w owych czasach „chemia francuska“ — jak naukę tę z powodu narodowości Lavoisiera nazywano, była nauką cieszącą się znaczną popularnością.

Konieczność rozpowszechnienia słowa mówionego drukiem skierowała myśl Sniadeckiego do wydania treści wykładów w postaci dwutomowej książki pod tytułem: „Początki Chemii“ — ukazała się ona w Wilnie w 1800 r. Powodzenie publikacji było wielkie. W 1807 r. ukazało się drugie, a w 1816—1817 r. trzecie wydanie tego dzieła. Opublikowanie podręcznika Sniadeckiego stanowi epokę w dziejach polskiej chemii, w szczególności polskiego słownictwa — poza tym wydawnictwo było pierwszą próbą wyłożenia zasad chemii w języku polskim.

W literaturze rodzimej nie było przed „Początkami Chemii“ oryginalnej pracy z tej dziedziny; ukazywały się w druku bądź luźne przy czynki, bądź tłumaczenia z łaciny, jak np. książka pod tytułem: „Nauka chymiczna“ Jakuba Spielmanna, profesora Uniwersytetu w Strasburgu.

Poważne trudności dla autora podręcznika chemicznego stanowiło zagadnienie słownictwa chemicznego. Pod tym względem mógł Śniadecki wzorować się na próbach, które opublikował Ludwik Plater w sprawie terminologii chemicznej polskiej. Pierwowzorem projektu tego była publikacja, ogłoszona w 1787 r. przez szereg wybitnych chemików francuskich i podająca myśli wytyczne słownictwa francuskiego. W ten sposób przyswojenie tych zasad do celów chemii polskiej i ducha języka polskiego przez Śniadeckiego stało się faktem dokonany i zostało konsekwentnie przeprowadzone w „Początkach Chemii“.

Odnosnie tego epokowego wydawnictwa, opartego o naukę Lavoisiera, należy stwierdzić, że autor redagował je z niezwykłą starannością i dokładnością; każde następne wydanie informowało czytelnika o najświeższych postęпах w chemii, układ treści ulegał stałemu ulepszeniu.

Wydanie trzecie (1816—1817 r.), również dwutomowe, jak dwa poprzednie, liczyło w tomie pierwszym 368 stron, a w następnym 517 stron. Treść dzieliła się na trzy części: pierwsza z nich zwana „chemią ogólną“ zawierała: pojęcia ogólne, opis stosowanych narzędzi i aparatury chemicznej, ciał prostych i „promienistych“.

Co się tyczy tej ostatniej nazwy, to Śniadecki dosłownie wyrażał się następująco: „...w terażniejszym stanie wiadomości naszych cztery istoty promieniste przyjąć i rozróżnić od siebie należy, to jest światło, ciepłik, elektryczność i magnetyzm“. W innym miejscu cytowanego rozdziału wzmiankuje jednak, że „wiadomości o istotach promienistych są dotychczas bardzo ograniczone“<sup>1)</sup>.

W tomie I znajdujemy — poza wiadomościami ogólnymi — również podstawy chemii znanych podówczas pierwiastków, oraz ich połączeń, zasad i kwasów. Stwierdzić należy sumiennieć Śniadeckiego — wszystkie ostatnie zdobycze chemiczne — do 1816 roku — zostały zreferowane w wydaniu trzecim, a więc odkrycie pierwiastków alkalicznych, pierwiastków ziem alkalicznych oraz boru, jodu, osmu, palladu, rodu.

W związku ze scharakteryzowaniem t. I „Początków Chemii“ pod względem treści nieodzowne jest rozpatrzenie zagadnienia swoistego dla podręcznika, dotyczącego wprowadzenia słownictwa polskiego. Pomijając „światło, ciepłik, płyn elektryczny i magnetyczny“, które zaliczano przed półtora wiekiem do pierwiastków, Śniadecki opisuje w swym podręczniku następujące ciała proste: „wodóród, saletroród, kwasoród, soliród (halo-



genium) albo chlorynę oraz jod czyli jodynę“, nadto węglik, fosfor, siarkę, bor czyli boron i wszystkie metale, z których dwa są zasadami alkali, 10 zasadami ziem i 26 innych <sup>1,2)</sup>).

Nazwy pewnych pierwiastków uległy z biegiem czasu zmianie, obecnie np. mówimy: wodór, azot, tlen, chlor itd., inaczej również określamy i tlenki, dla których Śniadecki wprowadził nazwę niedokwasów, np. tlenek węgla — „niedokwas węglowy“. Między niedokwasami, a wyższym stopniem utlenienia — kwasami — jest jeszcze kategoria pośrednia, która w podręczniku zaznaczana bywa słowem „podkwas“; do tej grupy należy np. dwutlenek siarki — „podkwas siarczany“. Jednakże propozycja Śniadeckiego rozróżniania stopnia utlenienia — co się tyczy kwasów — nie utrzymała się: zamiast podkwasu siarczanego oraz kwasu siarczanego życie wprowadziło terminy: kwasu siarkawego i siarkowego.

Jeszcze jedna uwaga nasuwa się w sprawie reform, które wprowadził Śniadecki do swego podręcznika: brak jest w nim znakowania graficznego pierwiastków chemicznych, które tak znakomicie ułatwia porozumiewanie się wzajemne chemików. Kwestia ta jest tym dziwniejsza, że w latach 1813—1814, a więc na kilka lat przed opracowaniem III wydania „Początków Chemii“, Berzelius opublikował odpowiedni projekt symboliki. Przypuszczać należy, że Śniadecki uważał propozycję tę za zbyt świeżą i nie był pewny, czy zostanie ona ogólnie przyjęta.

Tom II „Początków Chemii“ uwzględnia „Chemię Organiczną“, dział ten jednak ujęty został w sposób odmienny od obecnie praktykowanego. Ówczesne poglądy różniły się zasadniczo od naszych na związki, występujące w przyrodzie ożywionej. Na str. 4 i 5 tomu II wyd. III podręcznika Śniadeckiego czytamy, „Oglądając się albowiem na przyrodzenie, postrzegamy, że to bogate jest w nieograniczone mnóstwo jestestw, których sztuka nasza tworzyć ani naśladować nigdy nie może; a zatem jestestw takich, które się za granicą umiejętności naszej znajdować muszą. Mówię o jestestwach organicznych. Najpierwsza zatem o nich uwaga ta być musi: iż to nie są proste twory chemiczne. Co są jestestwa organiczne, opisać niepodobna, ale poznanie i ocenienie tego wyrazu każdy z nas we własnym znajdzie uczuciu. — ...Zastanawiając się nad takowymi jestestwami z uwagą, postrzegamy, iż się nigdy inaczej nie tworzą, jak jedne z drugich. Władza tworzenia jestestw organicznych, czyli organizowanie samym tylko istotom organicznym służy. Dlatego władzę tę nazywam organiczną“.

Przypomnieć sobie należy, że półtora wieku temu wstecz, kiedy Śniadecki głosił te poglądy, panowała ogólnie w nauce hipoteza o sile życiowej (*vis vitalis*) i że dopiero w 1828 r. Wöhler obalił to zapatrywanie dzięki syntezie mocznika, typowego związku pochodzenia zwierzęcego, ze składników, które w owe czasy zaliczane były do połączeń typu nieorganicznego.

Chemię organiczną podzielił Śniadecki na dwie części: 1) roślinną i 2) zwierzęcą. Prawdziwa epoka rozpoczęcia i objaśnienia chemii roślinnej — według poglądów autora — poczyną się od Lavoisiera, którego nazywa niemal jej twórcą. Do czasów badań wielkiego Francuza (koniec XVIII wieku) chemia roślinna ograniczała się do znajomości sposobów wydobywania z roślin materiałów użytecznych w życiu codziennym lub w lecznictwie. Prawie jedyną metodą używaną do przerobu materiału roślinnego było stosowanie podwyższonej temperatury, ognia, destylacji. Wielu badaczy współczesnych mniemało — opierając się na wynikach poszukiwań w chemii nieorganicznej, — że, poddając różne rośliny próbie ogniowej, wydziela pewne specyficzne pierwiastki, swoiste dla każdego gatunku roślin.

Metody Lavoisiera, który posługiwał się orężem racjonalnego oddziaływania tlenu, spowodowały pewne postępy w znajomości chemii roślinnej. Śniadecki ujmuje to w sposób następujący: „...wyjawszy popioły, które zaledwie 0,03 części spalonych istot roślinnych wynoszą, cała roślina rozwiązuje się ostatecznie przez działanie ognia na: wodę, kw. węglowy, węgiel i gaz wodorodno-węglisty<sup>3)</sup>), czyli na wodoród, kwasoród i węgiel. A ponieważ pokazaliśmy wyżej, iż rośliny całkiem z wody i kw. węglowego powstają, a ich ostateczne zepsucie uczy nas, iż się na te same istoty rozdrabniają napowrót, więc wypada: że wszystkie kombinacje roślinne ze trzech wspomnianych pierwiastków całkiem lub po większej części są złożone“<sup>4)</sup>).

Wyniki wyżej przytoczone są bardzo znamienne dla okresu, w którym chemia organiczna znajdowała się w powijakach. Stwierdzenie w występowania tych samych pierwiastków w świecie roślinnym, jakie stanowią składniki związków nieorganicznych, zbliża znacznie postulat — o wiele później ustalony — o występowaniu tych samych składników tak w przyrodzie martwej, jak i w ożywionej.

Trzeba stwierdzić, że chemia ówczesna umiała otrzymywać wiele związków organicznych, chemicy mieli jednak o nich słabe, lub błędne wiadomości pod względem teoretycznym; metody oczyszczania były prymitywne, charakteryzowanie stopnia czystości za pomocą określania temperatury topnienia i wrzenia odpowiednich związków nie było stosowane.

W podręczniku opisuje Śniadecki między innymi — powstawanie kw. solno-węglowego (acidum carbo-halogenicum), nazwanego przez Thomsona „gas phosgenicum“, powstającego przez działanie suchego solirodu (chloru) na niedokwas węglowy (tlenek węgla). Dalszym przykładem może być otrzymywanie gazu olejnego z etanolu i kw. siarkowego podczas ogrzewania; gaz ten zmieszany z chlorem daje krople płynu podobnego

do oleju, który składa się z wodoru, węgla i chloru. Poznany został skład produktu pierwotnego (gazu). „Rozkłada się przez elektryczność, osadzając węgiel i zostawiając dwa razy swoją objętość gazu wodorodnego. Do zupełnego zgorzenia potrzebuje trzy miarki gazu kwasorodnego, dając wodę i dwie miarki kwasu węglowego. Stąd się pokazuje, iż dwa razy ma tyle węgla, ile poprzedzający<sup>5)</sup>, to jest na cztery stosunki wodoru = 4. dwa stosunki węgla = 22,8 a zatem stosunek jego należy wyrażać przez liczbę 26,8“<sup>6)</sup>). Za pomocą tego rozumowania scharakteryzowany został związek, znany obecnie pod nazwą etylenu lub etenu.

W części roślinnej tomu II znajdujemy opisy otrzymywania różnych produktów; z węglowodanów omówiony został cukier trzcinowy, wydobywany z trzciny. W związku z tym jest wzmianka o pracach Markgrafa, zmierzających do otrzymywania sacharozy z buraków. Śniadecki jednak pesymistycznie zapatruje się na możliwość znajdowania się tej samej substancji w dwóch odmiennych organizmach, był bowiem przekonany, że każda roślina produkuje odmienny gatunek cukru.

Ograniczony zakres tego artykułu nie pozwala na wzmiankowanie o innych produktach pochodzenia roślinnego; znajdujemy opisy ich w znacznej liczbie; nie są one oczywiście scharakteryzowane ściśle chemicznie; uważane były niejednokrotnie za indywidua chemiczne, np. pierwiastek chinowy, grzybowy, ciemierzycowy itp.

Chemia zwierzęca (str. 180—292 t. II) według poglądu Śniadeckiego różni się znacznie od roślinnej, szczególnie w sposobie zachowania się względem próby ogniowej. Części zwierzęce dają w ogniu wiele węglanu amonowego, łatwo rozkładają się i, gnijąc, wydzielają amoniak; poza tym ogrzewane z „kw. saletrowym“ dają gaz saletrorodny (tj. azot).

W omawianej części podręcznika Śniadecki daje przegląd wyników, osiągniętych podczas badania różnych części zwierzęcych za pomocą metody ogniowej. Białko, krew, klej, mięso, mleko i wiele innych substancji zostało zbadane, nie dając poważniejszych wyników z punktu widzenia składu chemicznego.

Chemiccy ówczesi wydzielali cukier i kwas mlekowy z mleka, kwas mrówkowy z mrówek, obznajmieni byli z kwasem pruskim, wiedzieli o występowaniu cyjanowodoru w gorzkich migdałach i pestkach wielu owoców. Znajdujemy w podręczniku opis wyodrębniania mocznika, zwanego urynem — z moczu, a także i kwasu moczowego, powodującego objawy artretyzmu.

Ostatni — XXXVII rozdział — chemii organicznej informuje nas o wiadomościach, jakie przed półtora wiekiem zdobyła ludzkość w dziedzinie „zabytków istot organicznych w ziemi“. Olej ziemny, asfalt, węgiel

ziemny, bursztyn — są substancjami, które Śniadecki uważa za produkty rozpadu związków pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, powstałe w głębi ziemi bez dostępu powietrza.

Część III tomu II od str. 295 do 517 poświęcona jest „Nauce o solach“, przy czym materiał podzielony został na dwie części — sole mineralne i sole kw. organicznych.

W części ogólnej znajdujemy — wprowadzony przez Śniadeckiego — podział soli na „nasycone lub obojętne“ i „nadsycone lub kwaśne“, trzeci rodzaj nazywa on „niedosyconymi lub zasadowymi“. Sól nadsyconą określa autor przez dodanie do nazwy rodzajowej przedrostka „nad“, np. nadsiarczan potasu (obecnie kwaśny siarczan potasu). Sole niedosycone czyli zasadowe oznacza dodaniem do nazwy rodzajowej przedrostka „przy“, np. przysiarczan (zasad. siarczan potasu).

Obfity materiał, polegający na opisie otrzymywania oraz cech charakteryzujących dużą ilość soli — zarówno nieorganicznych, jak i organicznych — daje nam dokładny obraz stanu rozwoju chemii w tej dziedzinie w okresie pisania podręcznika przez Śniadeckiego.

Spróbujmy skreślić w kilku zdaniach znaczenie, jakie działalność autora „Początków Chemii“ — jednego ze znakomitszych ludzi wieku XIX — miała dla rozwoju myśli chemicznej w Polsce:

Śniadecki, typ człowieka o silnym charakterze, gorącego Polaka, stawiającego w pierwszym rzędzie pracę dla narodu, uczonego o bystrym i krytycznym umyśle, utalentowanego mówcy i świetnego nauczyciela: 1) wygłasza jako jeden z pierwszych wykłady z chemii w języku ojczystym, 2) daje młodemu pokoleniu, a więc i społeczeństwu, podręcznik po polsku napisany, uwzględniający całość kształtu współczesnej chemii światowej, opartej o teorię tlenową palenia genialnego Lavoisiera, któremu zawdzięczamy rozwój nowego okresu chemii, 3) tworzy, jako doskonały znawca języka polskiego, słownictwo chemiczne, uznane przez wszystkich przyrodników piszących po polsku, i w podstawowych swych zasadach — dotąd stosowane w rodzimej literaturze chemicznej. — W Panteonie badaczy polskich, zasłużonych dla nauki, nazwisko Jędrzeja Śniadeckiego — praojca chemii polskiej — mieścić się powinno na miejscu czołowym.

#### PRZYPISY:

- 1) Pocz. Chemii, wyd. III, t. I, str. 34. 2) Pocz. Chemii, wyd. III, t. I, str. 33: 3) Tym słowem określał Śniadecki węglowodór metan, co do składu którego wiadome mu było, że charakteryzuje się: „1 stosunek węgla na 4 stosunki wodoru“. 4) Początki Chemii, wyd. III, t. II, str. 26. 5) metan. 6) Początki Chemii, wyd. III, t. I, str. 173.

**STANISŁAW PILAT (1881—1941)**  
**EWA NEYMAN-PILATOWA (1909—1945)**

**ZARYS ŻYCIA I DZIAŁALNOŚCI**

A. DORABIALSKA i W. KISIEŁÓW

Stanisław Pilat urodził się 25 stycznia 1881 r. we Lwowie, jako syn Tadeusza Pilata i Marii z Dunikowskich. Ojciec jego, doktor praw, profesor Uniwersytetu Lwowskiego, był jedną z wybitniejszych postaci na terenie ówczesnej Galicji.

W r. 1899 młody Pilat kończy gimnazjum we Lwowie i po krótkim okresie studiów na Politechnice Lwowskiej wyjeżdża zagranicę, aby tam zdobyć wykształcenie chemiczne. Studiuje początkowo na Politechnice w Charlottenburgu, czas jakiś na uniwersytecie w Würzburgu i wreszcie osiada w Lipsku, gdzie w r. 1904 uzyskuje tytuł doktora filozofii w zakresie chemii.

Rok 1904 jest początkiem pracy dra Pilata w przemyśle naftowym, z którym związał się na całe życie. W pierwszym roku po ukończeniu studiów (1904-5) pracował w Galicyjskim Towarzystwie Magazyńowym w Borysławiu i w Rafinerii Nafty w Czechach. W latach następnych zaczął się wyraźnie wybijać, jako chemik a potem kierownik ruchu w jednej z Rafinerii Nafty i firmie Stawiarski i S-ka. Rok 1908/9 młody a wybitny już chemik spędził w Rafinerii Vega w Ploesti. Przeprowadził tam roboty montażowe i uruchomił urządzenia do destylacji wysokoprężnej i rafinacji olejów maszynowych. Tam też opracował metodę oczyszczania wód odpadkowych z rafinerii.

W r. 1909 dr Pilat wraca na teren zagłębia Borysławskiego i wiąże swą działalność z Drohobyczem, który na całe życie stał się umiłowanym terenem pracy. Od r. 1909 do 1918 jest kierownikiem ruchu a następnie dyrektorem technicznym Państwowej Fabryki Olejów Mineralnych. Zżywa się z fabryką tak jak tylko twórca może się związać ze swym dziełem. Zna każdego robotnika, każdy kąt hali fabrycznej, kaprysy każdej aparatury. Po latach wielu, gdy prof. Pilat odwiedzał fabrykę,

jako najwyższy znawca zagadnień naftowych, witano go z głębokim szacunkiem.

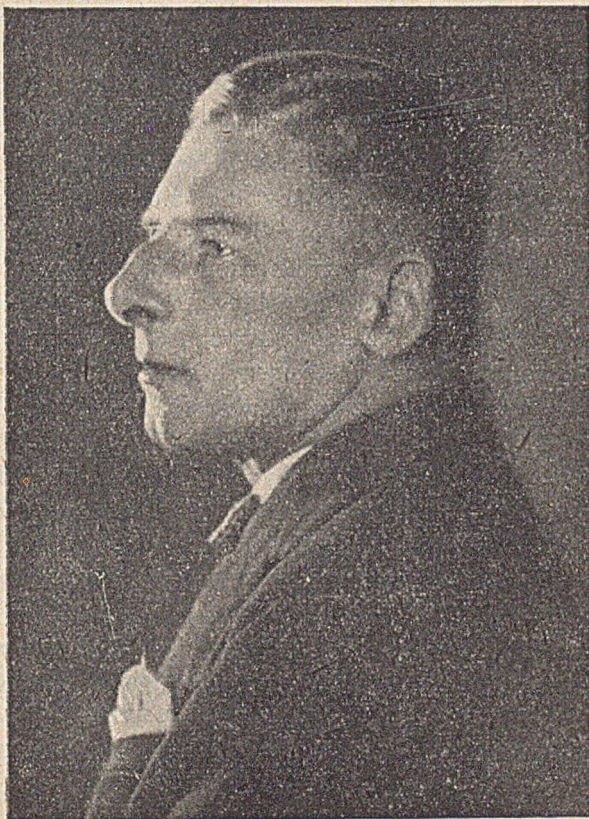
Jako dyrektor Państwowej Fabryki Olejów Mineralnych w r. 1911 dr P i l a t opracowuje metodę rektyfikacji benzyny opartą na zużycowaniu ciepła spalania pozostałości ropnych. W r. 1912 firma zagraniczna S. Pearson zwraca się do polskiego technologa z propozycją opracowania przezeń metody destylacji ciągłej produktów naftowych. Dyr. P i l a t wkrótce daje projekt, który natychmiast zostaje z powodzeniem zrealizowany w Meksyku w rafinerii Minatitlan.

W latach 1912—13 Państw. Fabr. Ol. Min. buduje w Drohobyczu parafiniarnię według projektu dyr. P i l a t a. W r. 1917 powstaje zagadnienie zrealizowania na skalę techniczną patentu, dotyczącego rozbijania emulsji ropnych. Zadanie to wykonał z powodzeniem dyr. P i l a t. Równocześnie postanowił na terenie Drohobycza uruchomić wysokoprężniową destylację olejową, analogiczną do tej, jaka powstała w Ploesti. Szczegółowe projekty zostały opracowane i realizacja rozpoczęta w r. 1918.

W okresie pierwszego dziesięciolecia swej pracy w Drohobyczu dr P i l a t rozpoczyna już swą działalność badawczą i rzuca w świat pierwsze publikacje. Zdolny chemik, wychowany w atmosferze Charlottenburga, Würzburga, a nade wszystko Lipska, musiał ze swych studiów wynieść umiłowanie poważnej pracy badawczej. Uniwersytet Lipski początku XX-go wieku — to przecież tradycje W i l h e l m a O s t w a l d a, szkoła fizyko-chemicznego myślenia. Toteż w całej działalności naukowej prof. P i l a t a, w Jego sposobach podejścia do zagadnienia zarówno teoretycznego jak praktycznego dostrzegamy wytrawnego fizyko-chemika, świetnego eksperymentatora, który obok szerokich horyzontów wiedzy teoretycznej, ma wyjątkowy talent w kierunku pokonywania trudności aparaturowych na skalę techniczną.

W pierwszych swych pracach badawczych (1910—1918) dr P i l a t interesuje się naturą węglowodorów aromatycznych ropy naftowej, kwasami naftenowymi, oznacza ciężary cząsteczkowe frakcyj benzenowych, ciepło topnienia parafin itd.

Listopad roku 1918 wzywa dra P i l a t a do prac organizacyjno-przemysłowych. Zostaje kierownikiem działu naftowo-rafineryjnego Polskiej Komisji Likwidacyjnej: staje się głównym organizatorem całego przemysłu naftowego w niepodległej Polsce. Tworzy w Warszawie organizację pod nazwą „Polnaft“. W latach 1919—1923 jest doradcą technicznym rafinerii nafty Galicyjskiego T-wa Karpackiego, a po objęciu Towarzystwa przez koncern naftowy „Dąbrowa“ zostaje dyrektorem wszystkich rafinerii w skład tego ugrupowania wchodzących zarówno



w Polsce, jak i zagranicą. W r. 1920 dyr. Pilat projektuje i realizuje budowę gazociągu w rejonie Winnica—Glinnik Marjampolski. W roku następnym uruchamia w jednej z rafinerii fabrykację sulfokwasów naftowych. W latach 1921—2 projektuje wreszcie i realizuje przebudowę dużej rafinerii w pełnym zakresie z wyjątkiem urządzeń destylacyjnych.

W tym czasie Politechnika Lwowska rozpoczyna działalność w odrodzonej Polsce. Rada Wydziału Chemicznego upatruje w dyr. Pilacie przyszłego swego wybitnego profesora i zleca Mu do chwili utworzenia katedry wykłady technologii nafty. W r. 1924 powstała na Politechnice Lwowskiej katedra technologii nafty i gazów ziemnych wraz z zakładem; na profesora zwyczajnego powołano dra S. Pilata. Na katedrze tej pozostawał do chwili śmierci, tj. do r. 1941. Stworzył z niej światowy ośrodek badań w dziedzinie technologii nafty, stał się pierwszym i na długie lata najwybitniejszym petrochemikiem polskim. W okresie profesury nie

zrywał jednak kontaktu z przemysłem naftowym: gdy Państwowa Fabryka Olejów Mineralnych, przekształcona na „Polmin“, wymagała szczególnego nakładu pracy twórczej, prof. P i l a t przez dwa lata (1926—8) był naczelnym jej dyrektorem, a później pozostawał ciągłym doradcą i opiekunem naukowym fabryki.

Dobry przyczynek do charakterystyki prof. P i l a t a stanowić może drobny napozór epizod z czasów pracy Jego na terenie Drohobycza. Dyrektor uważał za słuszne, aby na oświetlenie miasta nie marnować gazu świetlnego tam, gdzie można z powodzeniem zużyć zbywające gazy ziemne. Sprawę tę wniósł do Zarządu Miejskiego. Spotkał się z długą dyskusją na temat niebezpieczeństwa takiego oświetlenia, grożących wybuchów itd. Propozycję odrzucono. Po kilku miesiącach dyr. P i l a t wniosek ponowił. Odpowiedź ta sama: niebezpieczne, niewykonalne. W rezultacie dyrektor stracił cierpliwość: cichutko, nocą przyłączył gazy ziemne do jednego z głównych rurociągów oświetleniowych i czeka. Po kilku miesiącach wnosi sprawę znów na posiedzenie. Odczekuje spokojnie długą dyskusję o niewykonalności projektu, wreszcie cicho prosi o głos. „Że członkowie Zarządu Miejskiego nie umieją chemii — jest to rzeczą zrozumiałą i wcale mnie to nie dziwi, ale że Ojcowie Miasta nie wiedzą co się w mieście dzieje — jest rzeczą zgoła zdrożną. Uważam za swój obowiązek poinformować Panów, że w lampach drohobyckich już od dwóch miesięcy palą się gazy ziemne“.

W r. 1928 prof. P i l a t opracowuje projekt budowy gazociągu Daszawa—Drohobycz i wspólnie z inż. S e r e d ą planuje i buduje urządzenia do fabrykacji emulsji benzynowych w rafinerii „Gazy ziemne“ we Lwowie. Wreszcie w latach trzydziestych wspólnie z inż. Z i ó ł k o w s k i m i inż. P a t r y n e m opracowuje proces fabrykacji sadzy termicznej z gazu ziemnego, zrealizowany w Polskich Zakładach Gazolinowych w Borystawiu oraz w Medias w Rumunii.

Już w pierwszych latach swojej profesury (1928—1934) prof. P i l a t uformował wyraźne oblicze badawcze Zakładu. Główne zainteresowania Jego dotyczą kwasów naftenosulfonowych, wyższych alkoholi, kwasów tłuszczowych, fenoli i węglowodorów zawartych w ropie, wosków, asfaltów itd.

W r. 1934 Zakład zostaje wzbogacony przez udział w jego pracach chemika wysokiej miary, umysłu wybitnego. Jest nim inż. E w a N e y m a n ó w n a, od r. 1935 żona prof. P i l a t a. Od tej chwili trudno mówić o Zakładzie Technologii Nafty Politechniki Lwowskiej jako o „pracowni Pilata“: nie jest to już wyłącznie J e g o Zakład, lecz I c h Zakład. Bo Ewa Pilatowa to nie tylko uczennica i asystentka. To indywidualność wybitna, człowiek głębokiej wiedzy, charakter jasno i mocno zarysowany,



to postać stojąca na równi z prof. Pilatem, a nie ukryta w Jego cieniu. Doc. dr Ewa Neyman - Pilatowa to poważna pozycja w historii chemii polskiej.

Ewa Neymanówna urodziła się 5. VII. 1909 r. we Lwowie jako córka Kazimierza i Stefanii z Neymanów. Po ukończeniu szkoły średniej w r. 1927 wstąpiła na Wydział Chemiczny Politechniki Lwowskiej, który ukończyła w r. 1932. Już w okresie studiów zwróciła uwagę profesorów Jej poważna wiedza, błyskotliwy umysł i wielki dar wymowy. Jeszcze przed ukończeniem Politechniki, bo w r. 1931 rozpoczęła pracę asyntenką w Zakładzie Chemii Fizycznej. Na stanowisku tym pozostawała do r. 1934, w którym przeszła do Zakładu Technologii Nafty i Gazów Ziemnych P. L. W tej to pracowni inż. E. Neyman - Pilatowa rozwinęła całe swe zdolności zarówno naukowe, jak organizacyjne i dydaktyczne. Kierowała bezpośrednio pracownią specjalistów i dyplomantów, była ideałem adiunkta w zakresie robót budowlanych i montażowych. Przy Jej wybitnym udziale Zakład Technologii Nafty P. L. rozrastał się szybko: w latach 1935—39 powstała dobrze wyposażona pracownia specjalna i wybudowano mały budynek, przeznaczony na halę do prób półfabrycznych.

Dorobek naukowy dr E. Pilatowej obejmuje 25 publikacyj. Jeśli zważy się, jak młodo urwało się to życie, dziwić się należy dużej wydajności pracy. Dodać przy tym trzeba, że oboje Pilatowie nie mieli zwyczaju drukować przyczynków; każda Ich praca stanowi wykończoną całość, w przeważającej części, a najczęściej cała robiona jest własnymi rękami.

Prace własne dr E. Pilatowej, niezwiązane z nazwiskiem męża, mają charakter systematycznych badań fizyko-chemicznych w dziedzinie produktów naftowych. Podzielić je można na trzy grupy: 1) sulfokwasy, 2) oleje, 3) roztwory gazu ziemnego w węglowodorach lekkich.

W dziedzinie sulfokwasów dr Pilatowa oznaczała ciężary cząsteczkowe, badając dializę soli sodowych i wapniowych, wykonała też serię doświadczeń nad wysalaniem soli  $\alpha$  i  $\gamma$  za pomocą elektrolitów.

Olejom naftowym poświęciła młoda uczona najwięcej uwagi. Stwierdziła, że stosunek ciężaru cząsteczkowego do gęstości oleju jest wielkością stałą i może służyć do oceny chemicznego charakteru olejów. Podała wzór według którego można na podstawie ciężaru cząsteczkowego gęstości i lepkości w dwóch temperaturach obliczyć charakterystyczną stałą, zastępującą indeks wiskozowy a nie obarczoną, jak ten ostatni, konwencjonalnymi założeniami. Wykazała na szeregu przykładów, że oleje o charakterze aromatycznym są w niskich temperaturach silnie zasocjowane. Dalej dr Pilatowa (wspólnie z I r a u t h e m) opracowała pierwszą i zupełnie nową metodę laboratoryjnego oznaczania przyczepności olejów do metali.

a następnie (już sama) rozszerzyła badania na oleje stosowane do wysokich ciśnień oraz na oznaczanie zwilżalności substancji niemetalicznych. Dalsze prace dr Pilatowej w dziedzinie olejów mają charakter preparatywno-syntetyczny: prowadzą one do polimeryzacji za pomocą  $AlCl_3$  następujących węglowodorów nienasyconych: czysty i-amylen, mieszanina pentenów otrzymana z frakcji pentanowej gazoliny oraz olefinów zawartych w benzynie krakowej. Otrzymane oleje syntetyczne charakteryzują się bardzo wysokimi indeksami viskozowymi i dużą odpornością na utlenianie. Ten dział prac doprowadza wreszcie autorkę do syntezy węglowodoru izoparafinowego o 32 węglach w cząsteczce i do poznania jego własności fizycznych.

Badania nad roztworami gazu ziemnego w węglowodorach lekkich stanowią temat pracy doktorskiej Ewy Pilatowej, wykonanej w r. 1938. W pracy tej autorka poddaje badaniu układ: gaz ziemny — butan w temperaturze pokojowej i ciśnieniach 5 do 160 atm., wyznaczając krzywe rozpuszczania i ustalając punkt krytyczny. Wyznacza warunki współistnienia dwóch faz ciekłych i jednej gazowej dla układów, zawierających oprócz metanu i butanu:  $\alpha$ -metylonaitalen, dekalin, ciekłą parafinę lub olej lotniczy, albo ich mieszaniny. Na podstawie badań układów o zdefiniowanych składnikach wyciąga wnioski, dotyczące frakcjonowania olejów mineralnych na zimno.

Niezależnie od głównych kierunków swych badań eksperymentalnych dr Pilatowa współdziałała we wszystkich pracach Zakładu tak, że trudno dalej mówić z oddzielną o pracach Jej własnych i prof. Pilata. Spróbujmy raczej zarysować ogólny kierunek prac badawczych Zakładu obojga Pilatów w ostatnich latach przed wojną (1934—1939).

Działalność Zakładu Technologii Nafty i Gazów Ziemnych Politechniki Lwowskiej rozwijała się w formie prac badawczych o znaczeniu zarówno teoretycznym jak i praktycznym.

Prace o charakterze teoretycznym można w zarysie podzielić na działy następujące:

1. Badanie składu rop naftowych:

- a) badanie budowy chemicznej kwasów naftenowych i sulfokwasów naftowych,
- b) badanie składu cięższych frakcji naftowych w szczególności olejów smarowych drogą: 1) porównania własności fizycznych olejów badanych z takimiż własnościami olejów o znanej budowie otrzymanych syntetycznie, 2) wydzielenia i badania budowy węglowodorów indywidualnych, w szczególności wydzielenia wyższych aromatów na drodze frakcjonowanej krystalizacji ich pikrynianów oraz otrzymywania węglowodorów naftenowych z kwasów naftenowych,

- c) badanie składu frakcji lekkich (benzyn) drogą wydzielenia (stosując jedynie metody fizyczne jak destylacja, ekstrakcja, krystalizacja z rozczynników, adsorpcja itp.) i identyfikacji poszczególnych węglowodorów indywidualnych.
2. Badanie reakcyj utlenienia produktów naftowych:
  - a) badanie „starzenia się“ olejów smarowych,
  - b) badanie utleniania parafiny (także w celach praktycznych, mianowicie w celu otrzymania kwasów tłuszczowych, a z nich mydła),
  - c) badanie utlenienia metanu.
3. Badanie zależności zjawiska kapilaroaktywności od budowy chemicznej związków.

Znaczenie technologiczno-praktyczne miały prace następujące:

1. Badanie rozpuszczalności metanu, etanu i propanu w ropie w celu opracowania metod frakcjonowania ropy na zimno, a także zastosowanie tego zjawiska do celów odasfaltowania i odparafinowania ropy i olejów smarowych. Metoda frakcjonowania ropy na zimno nosi w Ameryce nazwę „the Pilat process“.
2. Badanie metod rafinacji selektywnej olejów smarowych.
3. Otrzymywanie z frakcji naftowych preparatów, obniżających napięcie powierzchniowe: a) z odpadków rafinacyjnych. b) z chloronafty (i jej otrzymywanie jako półproduktu).
4. Zastosowanie odpadków porafinacyjnych: opracowanie metod rozdziału kwasów sulfonaftowych na kwasy  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$  i zastosowanie ich soli jako preparatów farmaceutycznych.
5. Produkcja i aktywacja sadzy termicznej:
  - a) opracowanie metody termicznej produkcji sadzy z metanu,
  - b) opracowanie metod badania aktywności sadzy,
  - c) opracowanie metody termicznej aktywacji sadzy parą wodną wobec katalizatorów.

Ponadto w Zakładzie Technologii Nafty opracowywano różne zagadnienia specjalne, co znalazło swój wyraz w uzyskaniu szeregu patentów, jak patent na otrzymywanie emulsji benzynowej do produkcji mydła zawierającego benzynę. Zakład utrzymywał szeroką współpracę z przemysłem w związku z opracowywaniem zagadnień praktycznych, będąc ponadto laboratorium rozjemczym i cechowniczym (cechowanie olejów do wiskozymetrów) dla przemysłu naftowego.

Dzięki nieustannym staraniom i energii prof. P i l a t a w kierunku stałego wzbogacania Zakładu w najnowszą aparaturę, laboratorium Technologii Nafty P. L. uchodziło słusznie za jeden z najlepiej wyposażonych Zakładów. Podróże zagraniczne profesora i stałe uzupełnianie przez Niego biblioteki miały duży wpływ na aktualność i istotnie wszechstronne opracowywanie tematów badań.



Wrzesień roku 1939 zastał prof. P i l a t ó w w Ich Zakładzie w Politechnice Lwowskiej. Mieli w rękę wizowane paszporty na wyjazd do Rumunii, bo prof. P i l a t zaproszony był na wrzesień do Ploesti. Pozostał, nie pojechał; z pobłażliwym uśmiechem myślał o tym, że w momencie grozy mógłby „wyrwać“ z Polski. Gdy władze ZSRR objęły Politechnikę, profesorstwo gorliwie kontynuują pracę.

W latach 1939—41 rozpoczęto badania w dziedzinie zagadnień następujących: 1) Opracowanie technicznej metody produkcji mydła z parafiny; 2) Synteza kilku dalszych węglowodorów typu olejowego; 3) Próby aktywacji sadzy termicznej i opracowanie metody technicznej; 4) Próby odbarwiania sulfokwasów naftowych; 5) Wydzielanie poszczególnych kwasów naftenowych drogą frakcjonowanej destylacji ich estrów etylowych z zastosowaniem destylacji molekularnej; 6) Badanie szczegółowego składu benzyn borysławskich w celu opracowania metody podwyższenia ich liczb oktanowych drogą usunięcia frakcyj niskooktanowych; 7) Syntezy związków typu preparatu „Paraflow“, używanych jako dodatki w celu obniżenia stygności olejów smarowych; 8) Badania punktów nitrobenzenowych i innych, jako odpowiedników punktów anilinowych w celu zastosowania ich do kontroli procesów rafinacji selektywnej; 9) Badanie nowoodkrytej wówczas ropy w miejscowości Romny; 10) Dalsze opracowywanie eksperymentalne tematu zależności kapilaroaktywności od budowy chemicznej i dokładne pomiary napięcia powierzchniowego.

Prace te w większości zagięły bez śladu. Niezależnie od nich prof. P i l a t opracowywał materiały do uzupełnienia i zaktualizowania wydanego w r. 1939 podręcznika Technologii Nafty, w opracowaniu zaś dr P i l a t o w e j były: podręcznik teorii destylacji oraz broszura o charakterze popularnym, dotycząca własności produktów naftowych.

W tym czasie prof. P i l a t współpracuje z Akademią Nauk w Kijowie, z Instytutem Naftowym i Instytutem Techniki Ciepłej w Moskwie.

Rok 1941 ucina tragicznie życie prof. P i l a t a. Do Lwowa wchodzi Niemcy. Natychmiast po wkroczeniu nocą z 3 na 4 lipca oddział oprawców wrywa Go z domu, wlecze na Górę Kadecką. Tam żołdactwo do świtu znęca się nad grupą profesorów Uniwersytetu i Politechniki Lwowskiej, a gdy słońce weszło nad męczeńskim miastem, ginie prof. P i l a t od niemieckiej kuli.

Prof. P i l a t był postacią światowej sławy, nie tylko jako członek Akademii Nauk Technicznych, Polskiego Towarzystwa Chemicznego (prezes Oddziału Lwowskiego w r. 1936) ale i towarzystw zagranicznych, jak Deutsche Chemische Gesellschaft, Institute of Petroleum (London), American Chemical Society (Washington), Akademii Naukowej im. Masaryka (Praga) i innych.

Dr Pilatowa opuściła Zakład i Politechnikę. Życie załamało się jednej nocy. Aby jakoś egzystować przyjęła posadę chemika w fabryce farmaceutycznej we Lwowie. Początkowo była nadzieja, że prof. Pilat żyje, że można Go będzie odszukać w którymś z obozów. Nadzieja wciąż malała, aż znikła zupełnie.

Gdy Niemcy zostali wyparci ze Lwowa w r. ak. 1944/5 dr Pilatowa została powołana na stanowisko kierownika katedry Technologii Nafty Politechniki Lwowskiej. Już w kwietniu r. 1945 w ramach repatriacji przyjechała do Krakowa, gdzie podjęła pracę w Instytucie Paliw Płynnych. Wkrótce w sierpniu r. 1945 Rada Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach uchwaliła nadać dr E. Neyman-Pilatowej veniam legendi w zakresie Technologii Nafty, a już od maja 1945 powołała ją na stanowisko zastępcy profesora na Politechnice Śląskiej.

W tym czasie dr Pilatowa ogłosiła cztery prace z zakresu paliw płynnych, olejów smarowych i krakingu katalitycznego, napisała książkę o paliwach i smarach, opracowywała ponadto podręcznik teorii destylacji i rektyfikacji, rozpoczęty we Lwowie.

W roku akademickim 1945/6 Politechnika Wrocławska rozpoczyna swą działalność. Grupa profesorów lwowskich organizuje Wydział Chemii Technicznej na połączonej uczelni, wiążącej Uniwersytet i Politechnikę Wrocławską w jedną całość. Do pracy tej wezwano dr Pilatową. W październiku 1945 r. zjechała do Wrocławia i jako pełniąca obowiązki profesora Technologii Nafty stała się organizatorką Wydziału w pierwszym, najcięższym okresie jego pracy.

Ranek 21 listopada 1945 r. zastał martwe ciało Ewy Pilatowej.

Historia chemii polskiej zna wiele postaci, które budzą podziw, uwielbienie, ale wśród nich mało jest takich, któreby jak Profesorstwo Pilatowie zasługiwały na to, aby przed nimi nisko ze czcią pochylić głowę.

## STANISŁAW PILAT ET EWA NEYMAN-PILAT

### Notice Nécrologique

Les auteurs exposent un aperçu de la vie et des mérites scientifiques et technologiques du prof. S. Pilat et sa femme M-me E. Neyman-Pilat. Prof. S. Pilat, le célèbre pétrochimiste polonais, bien connu à l'étranger fût massacré par les Allemands le 4 juillet 1941 à Leopold.

Les listes des publications de ces deux éminents chimistes polonais complètent cette note biographique.

## BIBLIOGRAFIA PRAC PROF. DRA STANISŁAWA PILATA.

1. J. Hausmann, S. Pilat. Studien über Oxydation der Petroleumkohlenwasserstoffe. *Compte rend. Congrès Intern. du Petrole* 1907, tom II, 579.
2. J. Hausmann u. S. Pilat. Aromatische Kohlenwasserstoffe aus Erdöl. *Chem. Zentr.* 1910, II, 1421.
3. S. Pilat u. W. Starkel. Abfallschwefelsäure der Mineralölraffinate. *Chem. Zentr.* 1911, II, 996.
4. W. Ogrodziński u. S. Pilat. Molekulargewichtsbestimmungen bei Benzin. *Chem. Zentr.* 1913, II, 462.
5. Z. Biluchowski, S. Pilat. Benzin iz jestiestwiennogo gaza. *Nieftianoje Dieło* 1914 (3) 15.
6. G. Kozicki u. S. Pilat. Naphtensäuren. *Chem. Zentr.* 1916, I, 1145.
7. G. Kozicki u. S. Pilat. Schmelzwärme von Paraffin. *Chem. Zentr.* 1917, II, 328.
8. G. Kozicki u. S. Pilat. Molekulargewichtsbestimmungen u. Schukoff-apparat. *Chem. Zentr.* 1917, I, 497.
9. S. Pilat u. W. Piotrowski. Verarbeit. von Rohölemulsionen. *Chem. Zentr.* 1919, II, 30.
10. S. Pilat, J. Dukiet. Über Verharzung von Parafinnoel-Destillaten. *Erdoel und Teer* 1926, 571.
11. S. Pilat u. E. Dawidson. O kwasach naftosulfonowych. *Przemysł Chem.* 11, 141 (1927).
12. S. Gąsiorowski i S. Pilat. Badania nad tzw. liczbą smołową olejów smarowych. *Przemysł Chem.* 12, 235 (1928).
13. S. Pilat u. E. Dawidson. Zur Kenntnis der Naphtensulfonsäuren. *Petroleum* 24, 1559 (1928).
14. S. Pilat i J. Winkler. Wyższe alkohole z węglowodorów ropy naftowej. I. *Przemysł Chem.* 13, 185 (1928).
15. S. Pilat, W. J. Piotrowski i J. Winkler. Wyższe alkohole z węglowodorów ropy naftowej. II. *Przemysł Chem.* 13, 209 (1929).
16. E. Holzman i S. Pilat. Wyższe alkohole z węglowodorów ropy naftowej. III. *Przemysł Chem.* 13, 455 (1929).
17. S. Pilat. The Polish Oil Industry. *J. Inst. Petr. Techn.* 1930, 358.
18. E. Holzman u. S. Pilat. Die Phenole des Erdöls. *Brennstoff-Chemie* 11, 409 (1930).
19. S. Pilat. O połączeniach tlenowych w ropie. *Przemysł Naft.* 32 (1931).
20. E. Holzmanna u. S. Pilat. Über das Vorkommen höherer Fettsäuren in Mineralöldestillaten. *Brennstoff-Chemie* 12, 41 (1931).
21. E. Dawidson u. S. Pilat. Die Bestimmung der Erweichungspunkte als Betriebsmethode der Paraffinbewertung. *All. Oel. u. Fett Ztg.* 28, 261 (1931).
22. S. Pilat. Raffination in Europa. *Journ. Inst. Petroleum Technologist* 18, 269, (1932).
23. S. v. Pilat u. J. Reymann. Über Naphtensäuren aus Erdöl. *Ann.* 499 76 (1932).
24. S. Pilat, J. Sereda u. W. Szankowski. Über Mineralsulphon-säuren. *Petroleum* 29, 1 (1933).
25. E. Holzman u. S. Pilat. Über das Vorkommen höherer Fettsäuren in Mineralöldestillaten. II. *Brennstoff-Chemie* 14, 265 (1933).

26. E. Neyman, S. Pilat. Sulphonic acids from Petroleum. *Ind. Eng. Chem.* 26, 395 (1934).
27. J. Müller u. S. Pilat. Über paraffinhaltigen Erdölaspalt. *Asphalt u. Teer. Strassenbautechn.* 34, 649 (1934).
28. J. Müller i S. Pilat. Pierścieniowe składniki wosków parafinowych. *Nature, London* 134, 459 (1934).
29. M. Godlewicz i S. Pilat. Roztwory gazów jako nowy typ rozpuszczalników selektywnych dla produktów naftowych. *Przemysł Chem.* 18, 376 (1934).
30. S. Pilat u. J. Sereda. Über Mineralölsulfonsäure III. Analyse von Mineralölsulfonsäuren in Gemischen mit Naphtensäuren und Mineralölen. *Fettchem. Umschau* 41, 171, 200; 237 (1934).
31. S. Pilat u. W. Szankowski. Über Mineralölsulfonsäure. IV. Zur Kenntniss des Kohlenwasserstoffrestes der  $\gamma$ -Sulfosäuren. *Petroleum* 31, 1 (1935).
32. E. Neyman u. S. Pilat. Lösungswärmen von natürlichen mit Erdöl vorkommenden Gasen. *Oil and Gas J.* 33, 13 (1935).
33. S. Pilat. Versuche über Fraktionierung von Erdölrückständen und schweren Erdölsorten durch Einpressen von Erdgas. *Oel, Kohle, Erdoel, Teer.* 11, 655 (1935).
34. S. Pilat. Badania nad frakcjonowaniem pozostałości ropnych i ciężkich olejów drogą sprężania gazów ziemnych. *Przemysł Naft.* 10, 661 (1935).
35. M. Godlewicz u. S. Pilat. Lösungen von Gasen als auswählende Lösungsmittel für Erdölerzeugnisse. *Oil and Gas J.* 34, Nr 32, 78, 76, 81, 82 (1935).
36. J. Müller u. S. Pilat. Cyclische Betsandteile von Erdölceresin. *J. Inst. Petrol. Techn.* 21, 387 (1935).
37. E. Neyman i S. Pilat. Ciepło rozpuszczania gazów ziemnych w węglowodorach ciekłych. *Przem. Naft.* 10, 533 (1935).
38. S. Pilat. Paliwa syntetyczne w Polsce. *Spraw. Kom. Energ.* 10, 39 (1936).
39. S. Pilat. Znaczenie pomiarów lepkości. *Przem. Naft.* 11, 373 (1936).
40. J. Müller u. S. Pilat. Über hochmolekulare Naphtenkohlenwasserstoffe. *Brennstoff-Chemie* 17, 461 (1936).
41. S. Pilat u. M. Turkiewicz. Über Sulfonaphtensäuren. *Petroleum* 33, 1 (1937).
42. M. Turkiewicz u. S. Pilat. Notiz über die Streckersche Reaktion. *Ber.* 71, 284 (1938).
43. S. Pilat u. M. Turkiewicz. Über Mineralsulfonsäuren. VI. Darstellung von Naphtensulfonsäuren. *Petroleum* 34, 5 (1938).
44. W. Kisielewicz, S. Pilat u. J. Sereda. Über sulfonierung der Naphtensäuren. *Öle, Fette, Wachse, Seife, Kosmet.* 1938, 15.
45. F. Podgórski u. S. Pilat. Die Zusammensetzung des Abfallparaffins. *Petroleum* 34, 1 (1938).
46. S. Pilat u. M. Turkiewicz. Über die Darstellung von Cyklopentylalkylsulfonaten. *Ber.* 72, 1527 (1939).
47. S. Pilat i J. Sereda. Mineralne kwasy sulfonowe. VII. *Przemysł Chem.* 22, 459 (1938).
48. S. Kloss, E. Neyman Pilat i S. Pilat. Swojstwa sinteticzeskich smazocznych masieł. I. Sintiez i swojstwa 11-n-decildokosana. *Żurnał Prikladnoj Chimii* 13, 1369 (1940).

49. E. Neyman - Pilat, S. Pilat. The Properties of Synthetic Lubricating Oils III. Ind. Eng. Chem. **33**, 1382 (1941).
50. S. Pilat i W. Kisielow. Własności niektórych sulfonianów syntetycznych a mydła sulfonowe z nafty. Przegląd Chem. **5**, 56 (1947).

## PATENTY.

1. S. Pilat, Bolland. Verwertung der bei der Raffination von Erdoel erhaltenen Abfallschwefelsäure. Pat. Austr. Nr 31595.
2. J. Hausmann, S. Pilat. Darstellung aromatischen Kohlenwasserstoffe durch Einleiten von Erdoel im Dampfform über erhitzte Kontaktsubstanzen. Pat. Austr. 40956; 41167. Pat. Niem. D. R. P. 227178.
3. S. Pilat. Adsorption von Gasen. Pat. Ang. 295874.
4. S. Pilat i J. Sereda. Herstellung von Sulfonsäuren. Pat. Franc. 694236; Priorytet polski z 1929 r.
5. M. Godlewicz i S. Pilat. Wydzielanie parafiny z mieszanin. Pat. Pol. 26181.
6. S. Pilat i J. Sereda. Sposób oddzielania sulfokwasów. Pat. Pol. 15704.
7. S. Pilat i E. Dawidson. Odparafinowanie olejów mineralnych. Pat. Pol. 15704.
8. S. Pilat i J. Sereda. Środki myjące z organicznymi rozpuszczalnikami. Pat. Pol. 17909.
9. J. Pilat i J. Sereda. Trwałe emulsje. Pat. Pol. 17910.
10. M. Godlewicz i S. Pilat. Sposób przeróbki mieszanin zawierających węglowodory. Pat. Pol. 20607.
11. M. Godlewicz i S. Pilat. Fraktionieren von Kohlenwasserstoffölen ohne Destillation. Pat. Ang. 438103.
12. H. Mierzecki, E. Neymanówna, S. Pilat i J. Sereda. Otrzymywanie rozpuszczalnych w wodzie sulfozwiązków metali ciężkich. Pat. Pol. 20728.
13. S. Pilat i J. Sereda. Oczyszczanie sulfokwasów. Pat. Pol. 21540.
14. S. Pilat, A. Szayna, T. Patryn, Z. Ziółkowski. Sposób wytwarzania sadzy z węglowodorów gazowych. Pat. Pol. 23422 i 25620.
15. M. Godlewicz i S. Pilat. Przeróbka mieszanin węglowodorów. Pat. Pol. 23894.
16. M. Godlewicz i S. Pilat. Przeróbka węglowodorów. Pat. Pol. 23965.
17. S. Pilat i M. Godlewicz. Rozkład mieszanin związków wielkocząsteczkowych. Pat. Kanad. 373248. Priorytet polski 1935 r.
18. S. Pilat i M. Godlewicz. Odparafinowywanie olejów mineralnych. Pat. Amer. 2141361 i Pat. Kanad. 377973. Oba z polskim priorytetem z r. 1936.

## PODRĘCZNIKI

1. S. Pilat. Technologia nafty i gazu ziemnego. Lwów 1928.
2. S. Pilat. Zarys technologii nafty. Lwów 1939.

## BIBLIOGRAFIA PRAC DOC. DR EWY NEYMAN - PILATOWEJ.

1. E. Płazek i E. Neymanówna. O pochodnych arsenowych indazolu. Roczniki Chem. **12**, 706 (1932).
2. E. Neyman, S. Pilat. Sulphonic Acids from Petroleum. Ind. Eng. Chem. **26** 395 (1934).



3. H. Mierzecki, E. Neyman. O leczniczym stosowaniu sulfokwasów naftowych i ich pochodnych. *Przegl. Dermatol.* **28**, 505 (1933).
4. E. Neyman. Własności fizyko-chemiczne sulfokwasów naftowych. *Przem. Naft.* **9**, 675 (1934).
5. E. Neyman, S. Pilat. Heat of Solution of Natural Gas in Liquid Hydrocarbons. *Oil and Gas J.* **33**, 13 (1935).
6. E. Neyman i S. Pilat. Ciepło rozpuszczania gazów ziemnych w węglowodorach ciekłych. *Przem. Naft.* **10**, 533 (1935).
7. E. Neyman. Zur Klassifikation der Schmieroele. *Petroleum* **31**, (1935).
8. Irauth, Neyman. Zur Benetzungsfähigkeit von Schmierölen. *Petroleum* **31**, 49 (1935).
9. E. Neyman. Das Verhalten einiger Schwermetallseifen in organischen Lösungsmitteln. *Kolloid-Zeit.* **77**, 270 (1935).
10. E. Neyman - Pilat. O zdolności zwilżania olejów smarowych. *Przem. naft.* **11**, 406 (1936).
11. E. Neyman - Pilat. Die Erdoelindustrie auf dem Kongress für technische Chemie in London. *Petroleum* **32**, nr 49 (1936).
12. E. Neyman - Pilat. Zur Analyse der Schmieroele nach H. I. Waterman. *Petroleum* **33**, Nr 7 (1937).
13. E. Neyman - Pilat. Polymerisation der Kohlenwasserstoffe als Mittel zur Herstellung von Treibstoffen u. Schmiermitteln. *Petroleum* **33**, (1937).
14. J. Müller, E. Neyman - Pilat. The Chemical Constituents of Paraffin-base Lubricating Oils. *J. Inst. Petr. Techn.* **23** 669 (1937).
15. E. Pilat. Główne kierunki rozwoju przemysłu rafineryjnego w roku 1937. *Przegl. Chem.* styczeń 1938.
16. E. Neyman - Pilat. Oleje syntetyczne otrzymane z węglowodorów nienasyconych. *Przem. Naft.* **13**, 381 (1938).
17. E. Neyman - Pilat. Niektóre własności roztworów gazu ziemnego w lek- kich węglowodorach. Rozprawa doktorska. Lwów, 1939.
18. E. Neyman - Pilat. Molecular Structure of Aliphatic Compounds and their Boiling Points. *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 3235 (1939).
19. S. Kłós, E. Neyman - Pilat i S. Pilat. Swojstwa syntetyczeskich smazocznych masiel. I. *Žurn. Prikl. Chimii* **13**, 1369 (1940).
20. E. Neyman - Pilat, S. Pilat. The Properties of Synthetic Lubricating Oils III. *Ind. Eng. Chem.* **33**, 1382 (1941).
21. E. Neyman - Pilat. Własności syntetycznych olejów smarowych. *Nafta* 1945 **58**, 80.
22. E. Neyman - Pilat. Problem paliw płynnych. *Nafta* 1945, 111.
23. E. Neyman - Pilat i J. Winkler. Rozszerzenie surowcowej bazy dla paliw płynnych w oparciu o przemysł koksowniczy. *Nafta* 1945 **162**.
24. E. Neyman - Pilat. Kraking katalityczny. *Nafta* 1945, 208.

Patent H. Mierzecki, E. Neymanówna, S. Pilat i J. Sereda.

Otrzymywanie rozpuszczalnych w wodzie sulfozwiązków metali ciężkich. Pat. Pol. 20728.

## ROMAN MAŁACHOWSKI (1887—1944).

ZOFIA JERZMANOWSKA

Na liście ciężkich strat, jakie nauka i kultura polska poniosła na skutek sześćioletniej okupacji niemieckiej i tragedii powstania warszawskiego, znajduje się i dr Roman Małachowski, profesor Uniwersytetu J. K. we Lwowie, uczonego i nauczyciela — wybitny przedstawiciel chemii polskiej.

Profesor Roman Małachowski urodził się 1 listopada 1887 r. w Łodzi, jako syn prawnika Aleksandra i Florentyny z Witkowskich. Wykształcenie średnie pobierał w V Klasycznym Gimnazjum w Warszawie. W roku 1905 po zdaniu egzaminu konkursowego został przyjęty na Wydział Chemiczny Politechniki w Zurychu, jednej z najlepszych w owym czasie szkół akademickich świata. Nauczycielami Jego byli chemicy tej miary, co F. P. Treadwell, R. Willstätter, G. Lunge. Po 3<sup>1/2</sup>-letnim studium Roman Małachowski uzyskał dyplom inżyniera chemika.

Mając już w tym okresie wyraźne zamiłowania badawcze w dziedzinie chemii organicznej, podejmuje pracę doktorską pod przewodnictwem profesora R. Willstättera w pracowni o szczególnie wysokim poziomie naukowym.

Zakład Willstättera, znakomitego badacza alkaloidów, chlorofilu, enzymów i wielu innych ważnych dziedzin, był w tym czasie jedną z najlepszych szkół chemii organicznej.

Po dwuletniej pracy eksperymentalnej, w roku 1911 na podstawie dysertacji doktorskiej pt. „Zur Kenntnis der Cyclobutanderivate“ uzyskuje R. Małachowski, jako niespełna 24-letni młodzieniec, tytuł doktora nauk technicznych Politechniki w Zurychu. Tematem tej pierwszej pracy naukowej była synteza cyklobutadienu, jedno z podstawowych zagadnień klasycznej teorii struktury.

W owym czasie wzór Kékulego dla benzenu był już ogólnie przyjęty, choć budził pewne zastrzeżenia, a zawarty w nim swoisty układ wiązań był uważany za przyczynę tzw. charakteru aromatycznego. W związku z tym ciekawe było otrzymanie innych węglowodorów pierścieniowych  $(CH)_x$ , w szczególności cyklobutadienu  $(CH)_4$ , oraz cyklookta-



tetraenu (CH)<sub>8</sub> i zbadanie ich chemicznych własności w celu wyjaśnienia, czy sprzężony układ wiązań w pierścieniu jest jedyną przyczyną charakteru aromatycznego, czy też ten zespół własności związany jest wyłącznie z pierścieniem sześcioczłonowym.

Małachowski podjął szereg prób syntezy cyklobutadienu, wychodząc z pochodnych 1,3 cyklobutanu. Najbardziej obiecujące wydało się przejście od 1,3 dwuaminocyklobutanu według klasycznej metody Willstättera syntezy układów nienasyconych. Metoda ta, stosowana z powodzeniem w innych przypadkach, zwłaszcza w grupie alkaloidów, nie mogła tu być zastosowana. Pomimo bowiem różnych, bardzo starannie przeprowadzonych doświadczeń nie udało się na żadnej drodze otrzymać 1,3 dwuaminocyklobutanu. Stosowano z kolei odrywanie bromowodoru od kwasu 1,3 dwubromocyklobutanodwukarboksylowego. Już sam kwas okazał się jednak bardzo trudno dostępny, z powodu znacznej skłonności do rozpadu, a podobnie zachowywały się też i inne 1,3 dwupodstawione pochodne cyklobutanu. Próby odjęcia cząsteczek HBr, przeprowadzone w różnych warunkach, całkowicie zawiodły: nie stwierdzono w żadnym przypadku nawet minimalnych ilości spodziewanego węglowodoru — powstawały jedynie bądź produkty podstawienia, bądź substancje smoliste.

Należy zaznaczyć, że już przed Małachowskim syntezą cyklobutadienu zajmował się bez powodzenia W. H. Perkin jun. i Willstätter z innymi współpracownikami — oraz, że w ciągu następnych blisko 40 lat, mimo tak wspaniałego udoskonalenia metodyki organicznej, jakiego jesteśmy świadkami, węglowódor ten nie został otrzymany.

W ramach tej samej pracy Małachowski zajmował się także syntezą benzenocyklobutadienu. Jak się okazało, skondensowanie z pierścieniem aromatycznym nie powoduje stabilizacji układu cyklobutadienu, ponieważ mimo licznych prób syntezy tego węglowodoru również nie udało się go otrzymać, ani nawet stwierdzić jego przejściowej obecności.

Po powrocie ze Szwajcarii do kraju młody doktor chemii szuka możliwości dalszej pracy naukowej, lecz w Polsce pod zaborami nie znajduje ku temu warunków. Krótko przed wybuchem I wojny światowej pracuje, o ile mi wiadomo, jako chemik analityk w instytucji, zbliżonej do Zakładu Higieny, w Mińsku, potem w Bobrujsku — tam zastaje Go wojna. O Jego działalności w okresie pierwszej wojny światowej brak bliższych danych.

Po ukończeniu działań wojennych i powrocie Małachowskiego do kraju, zostaje On asystentem w polskiej już Politechnice Warszawskiej, w Zakładzie Technologii Organicznej u prof. K. Smoleńskiego. W roku 1922 uzyskuje wreszcie możliwość pracy naukowej w zakresie swojej specjalności. zostaje bowiem asystentem w Zakładzie Chemii Organicznej Politechniki Warszawskiej. Kierownikiem Zakładu był wtedy prof. Jan Bielecki. Po niezwykle sumiennym zapoznaniu się z postęпами chemii organicznej w okresie wojny światowej R. Małachowski rozpoczyna swe pierwsze całkowicie samodzielne badania naukowe.

W roku 1925/26 z powodu śmiertelnej choroby prof. J. Bieleckiego Rada Wydziału Chemicznego powierza drowi Małachowskiemu prowadzenie wykładów i egzaminów z chemii organicznej, jak również prac dyplomowych.

W tym czasie Małachowski uzyskuje veniam legendi z zakresu chemii organicznej na Politechnice Warszawskiej. W roku 1926/27 zostaje kierownikiem Zakładu Chemii Ogólnej P. W., w charakterze zastępcy profesora; funkcję tę sprawuje dwa lata, jednocześnie pracując intensywnie naukowo. W roku 1930 wyjeżdża do Lwowa, zaproszony na stanowisko profesora Chemii Organicznej Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego Uniwersytetu Jana Kazimierza. Na stanowisku tym pozostaje przeszło lat 10. W roku 1935/36 sprawuje obowiązki dziekana.

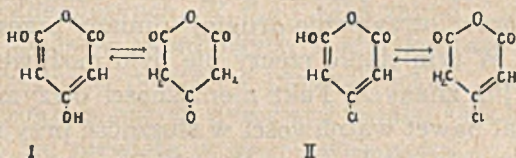
W połowie roku 1941 na skutek zajęcia Lwowa przez Niemców zostaje zmuszony do opuszczenia umiłowanej placówki. W roku następnym pozostaje jeszcze we Lwowie, wyklada wtedy w zawodowej szkole chemicznej.

W końcu roku 1942 przenosi się do Warszawy, gdzie zajmuje się głównie tajnym nauczaniem chemii organicznej na kilku kompletach chemików i farmaceutów. Młodzież ogromnie chętnie uczy się na Jego zna-

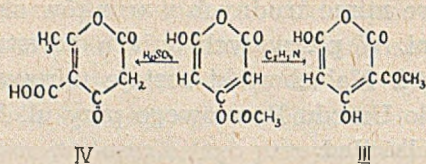
komite wykłady, które mimo trudnych warunków okupacji były ilustrowane doświadczeniami. W pierwszych dniach powstania warszawskiego, 5 sierpnia 1944 r. prof. Małachowski zostaje uprowadzony przez Niemców, odprowadzony do Urzędu Pocztowego przy ul. Nowogrodzkiej i odtań ginie' po Nim wszelki ślad.

Praca naukowa była podstawowym umiłowaniem życiowym profesora Małachowskiego; mimo wielu różnorodnych przeszkód poświęcił jej całe swe życie. Zrębem zainteresowań Profesora były zawsze zagadnienia z zakresu teorii chemii organicznej, problemy dotyczące struktury, stereochemii oraz mechanizmu badanych przemian. Prace Jego, oparte zawsze na niezwykle sumiennie opracowanym i różnorodnym materiale doświadczalnym, dały niejednokrotnie podstawę do całkowitej rewizji teoretycznych założeń, dotyczących budowy niektórych związków, przyczyniając się tym samym do istotnego postępu nauki. Na terenie Polski Małachowski był pionierem nowoczesnych badań w dziedzinie chemii organicznej. Częściowo dzięki wpływom szkoły Willstättera, w której stawał pierwsze kroki, a przede wszystkim dzięki indywidualnym cechom swego niezwykle wnikliwego i krytycznego intelektu, zerwał on z tradycyjnym kierunkiem badań czysto syntetycznych, używając metod syntetycznych jedynie jako środka do uzyskania materiału dowodowego do celów teoretycznych interpretacji budowy i przemian badanych obiektów.

W pierwszym okresie swej pracy na Politechnice Warszawskiej Małachowski zajmował się zagadnieniami tautomerii i własności hydroksypochodnych  $\alpha$ -pyronu. Badania dotyczyły przede wszystkim bezwodników kwasu acetonodwukarboksylowego oraz  $\beta$ -chloroglutakonowego<sup>3) 4) 5)</sup>. Na podstawie badania pochodnych, estrów i eterów prof. Małachowski ustalił, że wymienione bezwodniki posiadają budowę enolową I i II, są silnymi kwasami, dają barwną reakcję z  $\text{FeCl}_3$ , łatwo się bromują. Z zasady jednak reagują tautomerycznie, posiadają czynną grupę metylenową, dają produkty kondensacji z chlorkiem benzenodwuazoniowym i aldehydami aromatycznymi.



Zajmując się szczegółowo własnościami 4-acetylo-4,6, dwuhydroksypironu, autor stwierdził ciekawe przemiany zachodzące pod działaniem pirydyny i kwasu siarkowego.

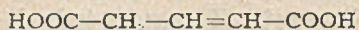


Budowę związków III i IV ustalił autor w drodze degradacji oraz niezależnej syntezy:

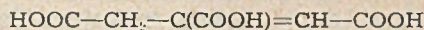
Całokształt własności bezwodników I i II prowadzi do wniosku, że cyklizacja kwasów do układu 6-hydroksypyronu wywołuje pojawienie się charakteru aromatycznego.

Na stanowisku p. o. Kierownika Zakładu Chemii Ogólnej P. W. Małachowski wykłada chemię ogólną dla studentów Wydziału Elektrycznego, Mechanicznego i Inżynierii, podnosi wydatnie poziom prowadzonych ćwiczeń i przede wszystkim pracuje naukowo, kierując szeregiem prac dyplomowych absolwentów Wydziału Chemicznego. Znając Jego głęboką wiedzę, zdolności pedagogiczne oraz ogromną troskę o nauczanie właściwego podejścia do zagadnień naukowych, współpracownicy garną się licznie do pracy pod Jego kierownictwem. Młody profesor wiele godzin dziennie spędza ze swymi współpracownikami w laboratorium, ucząc ich eksperymentowania. W owym czasie przedmiotem zainteresowań prof. Małachowskiego są zagadnienia stereochemiczne.

Dla kwasu glutakonowego tj. propeno- $\alpha$ - $\gamma$ -dwukarboksylowego oraz kwasu akonitowego, tj. propeno- $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -trójkarboksylowego teoria przewidyje istnienie dwu izomerów geometrycznych: cis i trans.



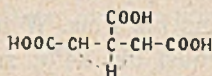
Kwas glutakonowy



Kwas akonitowy

Zarówno jednak kwas akonitowy jak i glutakonowy znane były dotychczas w jednej tylko odmianie, gdyż mimo licznych prób, podjętych przez różnych autorów, otrzymanie drugiej odmiany przestrzennej nikomu się nie powiodło. W tym stanie rzeczy nie było możliwe określenie konfiguracji odmian już znanych. Fakt niemożności otrzymania dwóch izomerów spowodował nawet wątpliwości w słuszność przyjmowanych dotąd wzorów strukturalnych, zawierających podwójne wiązanie. Pojawiła się nowa koncepcja budowy wymienionych kwasów (Thorpe, Verkade) niewątpliwie sztuczna i trudna do przyjęcia w ramach teorii struktury. Nowe wzory tłumaczyły jednak zgodnie z dotychczasowym doświadczeniem występowanie kwasu akonitowego i glutakonowego w jednej tylko odmianie.

W myśl założeń Thorpego cząsteczki kwasów nie zawierają podwójnego wiązania, lecz zbudowane są symetrycznie, gdyż zawierają oscylujący atom wodoru.



### Wzór Thorpego dla kwasu akonitowego

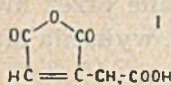
Przy zastosowaniu szczególnie umiejętnej techniki eksperymentowania Małachowski wykazał, że dwie różne odmiany kwasów glutakonowego i akonitowego istnieją i dają się wyodrębnić. Zbędne są zatem nowe koncepcje ich budowy. Przez ostrożne uwodnienie bezwodnika kwasu glutakonowego oraz jednego z dwóch znanych bezwodników akonitowych otrzymał On nowe, nieznane dotąd odmiany tych kwasów. Oznaczenie konfiguracji otrzymanych odmian wykazało, że są to mniej trwałe izomery cis, wobec czego znanym już dawniej odmianom należy przypisać konfigurację trans. Wielka nietrwałość roztworów wodnych szczególnie kwasu cis-glutakonowego była z pewnością przyczyną, że dotąd nie został on poznany. Szczególna łatwość izomeryzacji odmiany cis w trans ma źródło w tym, że w grupie kwasu glutakonowego i akonitowego przemiana izomerów geometrycznych odbywa się wskutek izomeryzacji desmotropowej, wynikającej z ruchliwości wodoru grupy metylenowej. Wzór Thorpego mógłby być zatem przyjęty dla niedającej się wyodrębnić formy przejściowej, biorącej udział w przegrupowaniu odmiany cis w trans. Tworzenie się jednego i tego samego kwasu metyloakonitowego przy wprowadzaniu metylu bądź w  $\alpha$ , bądź w  $\gamma$  pozycję kwasu akonitowego, zaobserwowane przez Thorpego i interpretowane przez niego jako eksperymentalne poparcie „symetrycznego“ wzoru, wyjaśnia Małachowski w sposób naturalny zjawiskiem tautomerii<sup>8)</sup> 10).

Wielostronność uzdolnień i zainteresowań prof. Małachowskiego sprawia, że gdy wymaga tego postawione zagadnienie, nie unika On również metod fizykochemicznych. W roku 1929 zajmuje się kinetyką wodnych roztworów kwasów akonitowych i glutakonowych, wykonywując osobiście wiele żmudnych pomiarów przewodnictwa. Na podstawie tych pomiarów i wyliczonych stałych dysocjacji ustala, że kwasy glutakonowe cis i trans różnią się niewiele w swej kwasowości — kwas cis zgodnie z ogólną regułą jest kwasem silniejszym. Pomiaru przewodnictwa wykazały ponadto, że przemiana odmiany cis i trans przebiega szybko: w temp. 0° w ciągu 7 dni zachodzi w 75%. Kwas trans nie ulega przemianie, stan równowagi nie ustala się.

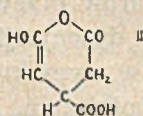
W przypadku kwasów akonitowych stosunki są odmienne, znacznie różnica stałych dysocjacji obu geometrycznych izomerów pozwoliła stwierdzić na podstawie dużej liczby pomiarów przewodnictwa, że w roztworach wodnych ustala się pewien stan równowagi, osiągalny zarówno od strony odmiany trans jak i cis. W temp. 60° w roztworze 1/64 m zawartość odmiany trans wynosi ok. 64<sup>0/0</sup>; ze wzrostem temperatury zawartość ta trochę maleje. Skłonność geometrycznych odmian kwasu akonitowego do wzajemnych przejść może być związana z obecnością trzeciej grupy karboksylowej. Każda z odmian jest w pewnym sensie jednocześnie odmianą cis i trans. W tych warunkach w zakresie każdego z izomerów występować mogą wzajemnie przeciwne tendencje do przemiany<sup>11)</sup>.

Obszerną pracą z zakresu zagadnień struktury związków organicznych jest badanie budowy i przemian bezwodników akonitowych<sup>9) 11)</sup>.

Wiadomo było już dawniej, że kwas akonitowy (trans) tworzy dwa bezwodniki, tzn. anhydrokwas oraz hydroksyanhydrokwas. Uwzględniając zasady izomerii geometrycznej i tautomerii, można przewidzieć dla tych bezwodników 7 różnych wzorów. Wzory przypisywane dawniej wymienionym bezwodnikom przez różnych autorów były bądź nieudowodnione, bądź mało prawdopodobne. Omówione poprzednio otrzymanie nieznanego dotąd odmiany geometrycznej kwasu akonitowego i związane z tym ustalenie konfiguracji obu izomerów, następnie otrzymanie 6 jednoestrów ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) kwasów cis i trans akonitowych i ustalenie w sposób niewątpliwy ich budowy, posłużyło Małachowskiemu za podstawę do ustalenia w drodze ciekawie pomyślanej i jednoznacznej przemiany, budowy obu bezwodników. Stwierdził on, że anhydrokwas (I) jest karboksylową pochodną bezwodnika cytrakonowego.



jest to bezwodnik kwasu cis-akonitowego, odtwarzający go przy uwodnieniu. Hydroksyanhydrokwas natomiast posiada budowę kwasu 6-hydroksy- $\gamma$ -pyrono-4-karboksylowego (II).

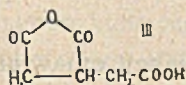


Na podstawie szeregu systematycznych doświadczeń udało się wyjaśnić, że pod działaniem bezwodnika octowego na kwas cis tworzy się jedynie



anhydrokwas. Kwas trans-akonitowy daje przy odwadnianiu obydwą bezwodniki I i II i to w stosunku 4 : 5. Bezwodnik cis (I) tworzy się tu poprzez nietrwałą formę pośrednią typu itakonowego. Podczas reakcji odbywa się częściowe przegrupowanie bezwodnika trans w cis II—I. Odczynnikiem wpływającym silnie przegrupowująco jest w szczególności  $\text{PCl}_3$ .

Otrzymanie i zbadanie różnych pochodnych kwasu akonitowego cis i trans posłużyło następnie Małachowskiemu do przeprowadzenia szybkiego i ładnego dowodu budowy bezwodnika kw. trójkarbaliowego (III)<sup>13)</sup>. Bezwodnik ten znany był już uprzednio, brak jednak było przekonywujących dowodów słuszności podanego wzoru:



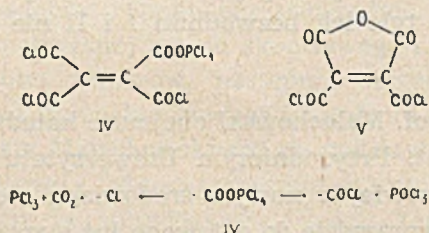
W tej samej pracy Małachowski stwierdza, że o ile oba izomeryczne kwasy akonitowe i ich estry ulegają łatwo redukcji katalitycznej wobec czerni platynowej, o tyle ich bezwodniki I i II nie przyłączają wodoru w tych warunkach.

W roku 1930 prof. Małachowski obejmuje katedrę Chemii Organicznej na Wydziale Mat. Przyrodniczym Uniwersytetu J. K. we Lwowie. Pierwsze lata we Lwowie, w nowym środowisku nie były łatwe. Nowy profesor przychodzi wprawdzie do gotowego już warsztatu pracy, konieczna jest jednak reorganizacja Zakładu, celem przystosowania go do nowego kierunku prac dydaktycznych i badawczych. Pomimo wielkiej ilości zajęć administracyjnych, organizacyjnych, pedagogicznych i innych, Profesor przystępuje szybko do kontynuowania badań naukowych. W latach 1932—1936 prof. Małachowski wraz z współpracownikami zajmuje się badaniem przemian kwasów nienasyconych trój- i czterokarboksylowych. Celem pracy<sup>14)</sup> było badanie prostych, a nie opisanych dotąd przemian tych kwasów w zależności od natury podstawników znajdujących się przy podwójnym wiązaniu. Opracowano wygodną i przejrzystą syntezę estru metylowego kwasu etylenotrójkarboksylowego o t. w. 141°12 mm, przy czym okazało się, że otrzymana dawniej substancja stała o temp. top. 134°—135° nie posiada budowy wymienionego estru. Stwierdzono następnie, że zmydlenie estru do wolnego kwasu nie udaje się w żadnych warunkach, wskutek szczególnej skłonności podwójnego wiązania do reakcji przyłączania. Zamiast kwasu etyleno-trójkarboksylowego powstawał

związek nasycony, produkt przyłączenia elementów wody do podwójnego wiązania. Podobnie jak i woda przyłącza się łatwo amoniak i anilina. Ta wybitna skłonność do reakcji przyłączania jest specyficzna dla kwasu etylenotrójkarboksylowego, nie wykazują jej natomiast np. kwasy etylenodwu- i czterokarboksylowe.

Następna praca Małachowskiego z tego cyklu dotyczy przemian kwasu etyleno-czterokarboksylowego, w szczególności jego reakcji z pięciochlorkiem fosforu<sup>18)</sup>. Kwas etylenoczterokarboksylowy reaguje z  $\text{PCl}_5$  w sposób swoisty, nie mający analogii. W reakcji powstaje nie dająca się rozdzielić przez frakcjonowanie mieszanina czterochloru kwasu etylenoczterokarboksylowego, oraz trójchlorku kwasu chloroetylenotrójkarboksylowego. Reakcji towarzyszy wydzielanie się dwutlenku węgla. Tworzenie się wymienionych chlorków udowodniono przez otrzymanie pochodnych, tj. anilidów i estrów.

Dyskusja mechanizmu reakcji omawianego kwasu z pięciochlorkiem fosforu prowadzi do wniosku, że najbardziej prawdopodobny jest przebieg, w którym pośrednim produktem reakcji byłby nietrwały związek o następującym wzorze: (IV)

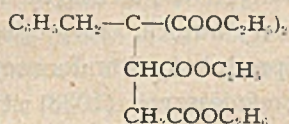


Potwierdzeniem tego założenia było otrzymanie dwuchloru kwasu anhydroetylenoczterokarboksylowego (V), który z nadmiarem  $\text{PCl}_5$  dawał taką samą mieszaninę dwóch chlorków, jaka powstawała bezpośrednio z kwasu etylenoczterokarboksylowego. Przyjęcie dla obu reakcji wspólnego produktu pośredniego (IV), powstającego przez przyłączenie się  $\text{PCl}_5$  do układu bezwodnikowego anhydrodwuchloru wydaje się najbardziej naturalne. Anhydrodwuchlorek jest niewątpliwie pierwszym produktem działania  $\text{PCl}_5$  na kwas etylenoczterokarboksylowy. Anhydrodwuchlorek okazał się substancją bardzo czynną; przy jego pomocy otrzymano szereg pochodnych kwasu etylenoczterokarboksylowego o charakterze estrów i anhydroestrów. Mimo wielu podjętych prób nie udało się otrzymać dwubezwodnika kw. etylenoczterokarboksylowego, co wskazuje na to, że układ dwu pierścieni pięciocłonowych (heterocyklowych) o wspólnym podwójnym wiązaniu musi być nietrwały. Prof. Małachowski w dalszym ciągu badań w grupie wielokarboksylowych kwasów nienasyconych zajmuje się przemianami

kwasu propeno- $\alpha, \alpha, \beta$ -trójkarboksylowego<sup>10</sup>). Opracowuje syntezę trójestru kwasu  $\Delta \alpha$   $\text{CH}_3\text{C}(\text{COOH})=\text{C}(\text{COOH})_2$  oraz stwierdza niemożność otrzymania wolnego kwasu w drodze zmydlenia estru, wskutek wielkiej jego skłonności do reakcji przyłączania, obserwowanej już w przypadku trójestru kwasu etylenotrójkarboksylowego, a więc analogicznego układu trzech grup  $\text{COOH}$  przy podwójnym wiązaniu. Pod działaniem pirydyny ester  $\Delta \alpha$  przechodzi w izomeryczny ester  $\Delta \beta$ , ustala się równowaga, w której przeważa izomer  $\Delta \beta$ .



Z mieszaniny tej nie daje się wydestylować żadna z odmian w stanie czystym. Jeżeli jednak przeprowadzi się zmydlenie, uzyskuje się czysty kwas  $\Delta \beta$ . Podane wzory ustalono przez rozbitcie cząsteczki, w szczególności przez ozonowanie. Czysty ester  $\Delta \beta$  otrzymano przez estryfikację soli srebrowej odnośnego kwasu. Celem scharakteryzowania reaktywności obu estrów  $\Delta \alpha$  i  $\Delta \beta$  i uzyskania dodatkowego jeszcze dowodu przypisywanej im budowy zbadano przebieg reakcji przyłączania do nich malonianu etylu (r. Michaela). W temperaturze  $-15^\circ$  reakcja miała przebieg zgodny z regułą Michaela, przy założeniu przyjętej budowy obu estrów, co przemawiało za słusznością przytoczonych wzorów. Z estru  $\Delta \alpha$  otrzymano kwas  $\beta$ -metylotrójkarbalilowy; z estru  $\Delta \beta$  kwas butano- $\alpha, \beta, \Delta$ -trójkarboksyłowy. Niska temp. reakcji wybrano w celu zahamowania ewentualnej wzajemnej przemiany badanych estrów. Badanie mechanizmu reakcji Michaela na przykładzie kondensacji benzylomalonianu etylu z fumaranem etylu jest przedmiotem następnej pracy<sup>10</sup>). Kondensacja benzylomalonianu etylu zarówno z bromobursztynianem etylu jak i z fumaranem etylu (r. Michaela) winna w założeniu normalnego jej przebiegu prowadzić do jednego i tego samego związku.



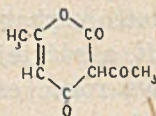
Zmydlenie tego estru winno prowadzić do utworzenia dwu stereoisomerycznych kwasów benzylotrójkarbalilowych (w formie racematów). Autorzy angielscy Ingold i Duff, a później Raydon, stwierdzili, że w wymienionej reakcji powstają dwa różne estry kwasów czterokarboksyłowych, początkowo uważane za stereoizomery, później za izomery struktu-

\*) Praca doktorska Włodzimierza Czarnodoli, wieloletniego asystenta i współpracownika prof. Małachowskiego; W. Czarnodola zmarł w obozie koncentracyjnym dokąd został wywieziony w czasie powstania warszawskiego.

rowe. Każdy z wymienionych estrów daje przy zmydłaniu inny kwas trójkarboksylowy. Kwasy te uważano za stereoisomery. Wyjaśnienie faktu, że w badanej reakcji kondensacji powstają dwa różne produkty, Ingold i Raydon widzą w anormalnym przebiegu reakcji Michaela; podają oni mechanizm, w myśl którego przyłączenie cząsteczki benzylomalonianu etylu do podwójnego wiązania fumaranu etylu odbywa się za pośrednictwem tworzących się przejściowo rodników  $C_6H_5CH_2$  — i — $CH(COOR)_2$ . Hipoteza ta okazała się zbędna. Starannie wykonane i wielokrotnie powtarzane doświadczenia Małachowskiego wykazały, że w wyniku obu kondensacji benzylomalonianu etylu z bromobursztynianem jak również z fumaranem etylu, przeprowadzanych zarówno w warunkach stosowanych przez badaczy angielskich jak i innych, powstaje zawsze jeden i zawsze ten sam ester A. Obserwowana temp. wrzenia leży pośrodku wartości podanych dla rzekomych izomerów. Ester ten daje przy zmydleniu mieszaninę dwóch stereoisomerycznych, racemicznych kwasów benzylotrójkarbaliłowych o temp. top.  $177^\circ$  i  $198^\circ$ . Jedynie przy użyciu odczynnika powodującego przegrupowanie, jak np. mieszaniny kwasu mrówkowego i siarkowego, powstaje wyłącznie racemat niżej topniejący ( $177^\circ$ ). Każdy z wymienionych stereoisomerycznych kwasów trójkarboksylowych, lub ich mieszanina, daje przy ogrzewaniu dwa stereoisomeryczne bezwodniki o t. top.  $114^\circ$  i  $130^\circ$ ; pierwszy z nich otrzymał już Raydon. Hydroliza każdego z bezwodników prowadzi do odpowiadającej mu odmiany kwasu. Na tej drodze możliwa jest zatem odwracalna przemiana obu stereoisomerycznych kwasów.

Do prac, w których prof. Małachowski koryguje nieściśności i błędy, znajdujące się w literaturze chemicznej należy również publikacja dotycząca produktów kondensacji bezwodnika dwuacetylwinowego z aniliną, o i p-toluidyną<sup>21</sup>). W świetle własnych doświadczeń i analiz oraz analogicznych przemian opisywanych w literaturze, Małachowski poddaje krytyce nieprawdopodobne wzory autora, który opisał tę reakcję i ustala właściwą budowę odnośnych produktów kondensacji.

W jednej z prac wcześniejszych (1933) stwierdza Małachowski ciekawy przebieg redukcji katalitycznej kwasu dehydroacetowego<sup>15</sup>).



W obecności platyny redukcja ma przebieg wybiórczy, nie następuje bowiem przyłączenie wodoru do podwójnego wiązania, lecz redukcji ulega jedynie grupa karbonylowa w łańcuchu bocznym, przechodząc w grupę

metylenową. Redukcja w obecności niklu w środowisku wodnym, jak stwierdzili inni autorzy, ma przebieg odmienny, powstaje dwuhydropochodna, a obok 2,4-dwuhydroksyheptan, produkt otwarcia pierścienia, dekarboksylacji i redukcji grupy CO łańcucha bocznego.

Po niespełna 10 latach od czasu ogłoszenia prac nad stereoizomerią kwasów glutakonowego i akonitowego prof. Małachowski powraca znów do interesujących go zawsze zagadnień stereochemicznych, tym razem w odniesieniu do ważnego układu cykloheksanu. Pierwsza z dwu prac z zakresu stereochemii pochodnych cykloheksanu poświęcona jest oznaczeniu konfiguracji kwasów cykloheksano-1,4-dwukarboksylowych. Praca ta stanowi znów uderzający przykład podjęcia klasycznego podstawowego problemu dla teorii chemii organicznej i trafnego jego rozwiązania, możliwego tylko dzięki charakterystycznej dla Profesora wyjątkowej ścisłości myślenia i eksperymentowania.

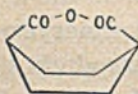
Obydwa izomeryczne kwasy cykloheksano-1,4-dwukarboksylowe zostały otrzymane przez A. Baeyera, znanego twórcę teorii napięć, jeszcze w 1888 r. Tak jak kwas maleinowy i fumarowy stanowią klasyczny przykład izomerii geometrycznej, wywołanej obecnością sztywnego układu podwójnego wiązania, tak kwasy cykloheksanodwukarboksylowe są przykładem tej samej izomerii, wywołanej obecnością sztywnego układu pierścienia. Konfiguracja kwasów cykloheksano-1,4-dwukarboksylowych *cis* i *trans* została określona przez Baeyera na zasadzie tzw. reguły temperatur topnienia i rozpuszczalności, opartej przede wszystkim na analogii z kwasem maleinowym i fumarowym. Brak było jednak najbardziej przekonującego dowodu, jakim jest dowód chemiczny, oparty na przemianach związku. Reguła temp. topnienia i rozpuszczalności nie jest dowodem ścisłym, ponieważ zdarzają się odstępstwa od niej. Kwas *cis* cykloheksano-1,4-dwukarboksylowy powinien dawać podobnie jak kwas maleinowy, (w odróżnieniu od kwasu *trans*) bezwodnik wewnętrzny. Ani Baeyrowi jednak, ani nikomu innemu przez blisko 50 lat nie powiodło się otrzymać monomerycznego bezwodnika. Baeyer, stosując odwadniające działanie chlorku acetylu, otrzymał z kwasu *cis* jedynie bezpostaciową masę, której własności wskazywały na to, że utworzył się polimeryczny bezwodnik łańcuchowy. Dopiero badania Małachowskiego przynoszą ścisły dowód konfiguracji stereoizomerycznych kwasów<sup>17)</sup>. Otrzymał on bowiem nieopisany dotąd monomeryczny bezwodnik w wyniku następujących przemian:

Kwasy *cis* i *trans* cykloheksano-1,4-dwukarboksylowe, traktowane bezwodnikiem octowym dają polimeryczne bezwodniki o stopniu polimeryzacji circa 9. Obydwa te bezwodniki ogrzewane w próżni pompy wodnej depolimeryzują się, podobnie jak bezwodnik kwasu adypinowego,

przechodząc w monomeryczny bezwodnik o temp. top.  $160^{\circ}$ , związek bardzo nietrwały. Bezwodnik ten przez uwodnienie przechodzi ilościowo w niżej topniejący kwas cykloheksano-1,4-dwukarboksylowy, któremu na tej podstawie należy przypisać konfigurację cis; dla wyżej topniejącego kwasu o temp. top.  $312^{\circ}$  wynika stąd konfiguracja trans. Określenie konfiguracji obu kwasów na tej najbardziej przekonującej drodze, drodze przemiany chemicznej, pozostawało w zgodzie z założeniami Baeyera. Przy tej okazji wyjaśniło się nadto, że opisany przez Baeyera w literaturze kwas cis-cykloheksano-1,4-dwukarboksylowy o t. top.  $162^{\circ}$  wzgl.  $167^{\circ}$  nie jest indywiduum chemicznym, lecz mieszaniną jednorodnie krystalizującą (kryształy mieszane), o stałym składzie ok. 6% odmiany trans i ok. 94% odmiany cis. Mieszaninę tę można rozdzielić na czyste składniki korzystając z różnej rozpuszczalności soli wapniowych.

Synteza Baeyera kwasów cykloheksano-1,4-dwukarboksylowych, oparta na stopniowej redukcji kwasu tereftalowego, nie jest zbyt wygodna, zwłaszcza dla otrzymywania większych ilości kwasu cis. Praca Małachowskiego przynosi również ulepszenie tej syntezy: pierwsze stadium redukcji do kwasów tetrahydrotereftalowych przeprowadzano przy użyciu amalgamatu sodu, a otrzymane kwasy w formie estrów uwodorniano następnie wobec  $\text{PtO}_2$ . Dobre rozdzielenie izomerów cis i trans, otrzymywanych w stosunku 5 : 1, uzyskuje się przez zastosowanie podanej już przez Baeyera ekstrakcji chloroformem.

Praca prof. Małachowskiego dotyczy jeszcze innego zagadnienia podstawowego dla stereochemii układu cykloheksanu. Uzyskane wyniki potwierdzają klasyczne założenie Baeyera o tyle, że ilość znanych izomerycznych kwasów odpowiada ilości przewidzianej przy założeniu, że mamy do czynienia jedynie z izomerią geometryczną i przy tym tylko założeniu słuszne są oznaczone konfiguracje. Jeżeli jednak uwzględni się postulaty Sachsa Mohra o niepłaskiej budowie pierścienia cykloheksanu, należy się spodziewać pięciu izomerycznych kwasów cykloheksano-1,4-dwukarboksylowych (dwóch odmian cis, trzech odmian trans). Najstarannie jednak przeprowadzone doświadczenia, w celu wykrycia tych odmian, nie wykazały w żadnym przypadku nawet śladów innych kwasów, prócz znanych do tej pory. Jest to jeszcze jeden dowód, wynikający także z prac innych autorów nad izomerią pochodnych cykloheksanu, że wzajemna wersja form łódeczkowej i fotełowej zachodzi bardzo łatwo.

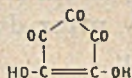


Otrzymanie bezwodnika kwasu cykloheksano-1,4-dwukarboksylowego zarówno z kwasu *cis* jak i *trans* posiada jeszcze jeden ogólniejszy aspekt. Dowodzi na przykładzie nieznanego dotąd układu 3 pierścieni z atomem tlenu w pierścieniu, że stosunki napięć panujące w układach heterocyklowych (O,N) są analogiczne, zaś atomy te wywołują napięcia podobne do tych, z jakimi mamy do czynienia w układach trzech pierścieni karbocyklowych. Zamknięcie odpowiednich układów jest ze względów napięciowych możliwe tylko w położeniu *cis*; znamy tylko układ *cis* w kamforze, w bezwodniku cykloheksano-1,4-dwukarboksylowym, tropanie, chinuklidynie.

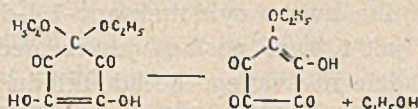
Małachowski w dalszym ciągu badań nad stereochemią układu cykloheksanu syntetyzuje wraz ze swymi współpracownikami<sup>23)</sup> dwa szeregi 1,4-pochodnych cykloheksanu, *cis* i *trans* na przykładzie: dwuchlorków kwasowych, dwuamidów, dwunitryli, dwuamin, dwuglikoli, dwubromków.

Dla wszystkich wymienionych związków ustalono konfigurację tj. przynależność do szeregu *cis* lub *trans*, opisano własności, oraz zbadano warunki wzajemnego zgrupowania. W pracy tej autorzy mieli przede wszystkim na względzie zbadanie na tym dużym materiale otrzymanych związków, czy nie uda się w którymkolwiek przypadku natrafić na ślad izomerii, wywołanej niepłaską formą pierścienia cykloheksanu. W żadnym przypadku izomerii takiej nie stwierdzono, co jeszcze raz potwierdza przyjęty pogląd o szczególnie łatwej wersji niepłaskich form pierścienia cykloheksanu, nie ustabilizowanego w układzie skondensowanym.

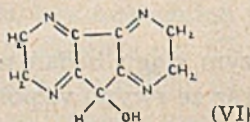
Zapoczątkowaniem obszernego badania nad chemią dotąd mało zbadanego kwasu krokonowego i związków pokrewnych, jest praca ogłoszona w r. 1938 nad pochodnymi kwasu krokonowego:<sup>24)</sup>



Związek ten zawiera układ skłonny do szeregu przekształceń tautomerycznych i różnych kondensacji, więc stwarza możliwości różnorodnych przemian. W toku tej pracy otrzymano nieznanego dotąd dwuistry: metylowy i etylowy kw. krokonowego, co umożliwiło ustalenie ciężaru cząsteczkowego kwasu krokonowego na drodze bezpośredniego pomiaru. Następnie wyodrębniono acetal etylowy kwasu krokonowego, zbadano jego własności, przemiany i mechanizm tworzenia. Acetal ogrzewany w benzenie odszczepia cząsteczkę alkoholu etylowego, przechodząc w jednoester krokonowy; odszczepienie alkoholu musi być poprzedzone szeregiem pośrednich form tautomerycznych acetalu.



Poza tym otrzymano ciekawe produkty kondensacji estru dwumetylowego acetalu krokonowego z etylenodwuaminą, zawierające jeden, bądź dwa pierścienie dwuhydropyrazynowe, skondensowane z pierścieniem pięciowęglowym, np. pomarańczowy związek. (VI).

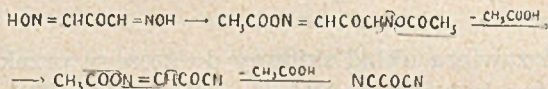


o wyraźnych własnościach amfoterycznych.

Dalsze, ciekawie zapowiadające się badania w kierunku redukcji i ozonowania układu krokonowego zostały przerwane wskutek działań wojennych.

Ostatni okres działalności prof. Małachowskiego zamyka się w latach 1937—1942 kilku pracami nad chemią tlenocyjanku węgla  $\text{CO}(\text{CN})_2$ . Prosty ten związek, dwunitryl kwasu mezoksalowego, nie był dotąd znany. Synteza tlenocyjanku węgla budziła także pewne zainteresowania praktyczne, ponieważ jego budowa pozwala na przewidywanie znacznej toksyczności (analogia do fosgeny). Tlenocyjanek węgla okazał się substancją bardzo ciekawą chemicznie, szczególnie czynną i skłoną do wielu interesujących przemian.

Próby syntezy tlenocyjanku węgla podejmowane były dawniej przez niektórych autorów, jednak bez powodzenia. W pracowni lwowskiej tlenocyjanek węgla został otrzymany przez dwustopniowy rozkład termiczny dwuacetylodwuizonitrozoacetony:



Tlenocyjanek węgla reaguje żywo ze związkami posiadającymi czynny wodór, np. z wodą, alkoholem, z aminami I i II-rzędowymi, z pyrolem. Są to wszystko reakcje podstawienia; tlenocyjanek węgla jest więc środkiem do wprowadzania reszty cyjanofornylowej  $\text{COCN}$ . Spodziewana analogia z fosgenem nie jest zupełna; w różnych reakcjach tlenocyjanek węgla wykazuje inny sposób reagowania. Z dwumetyloaniliną, np. reaguje odmiennie niż fosgen (synteza ketonu Michlera) — reakcja kondensacji przebiega w grupie karbonylowej.



Swoiste zastosowanie tlenocyjanku węgla stanowi synteza deuterocyjanowodoru wykonana przez hydrolizę tlenocyjanku węgla ciężką wodą.

Ciekawie i również odmiennie niż u fosgeny przebiega reakcja tlenocyjanku węgla z węglowodorami nienasyconymi. W obszernej pracy prof. Małachowski zajmuje się poznaniem budowy tworzących się produktów oraz wyjaśnieniem mechanizmu przemiany<sup>27)</sup>. Tlenocyjanek węgla reaguje łatwo i z dobrą wydajnością tylko z węglowodorami nienasyconymi (olefiny i węglowodory karbocyklowe) spełniającymi pewne warunki budowy, a mianowicie posiadającymi przynajmniej jeden wodór w pozycji  $\alpha$  do podwójnego wiązania — w tym sensie reakcja ta jest jednym ze środków rozpoznawania budowy węglowodorów nienasyconych. Z węglowodorami nienasyconymi o innej budowie tlenocyjanek węgla nie reaguje wcale. Szczegółowe badanie, przeprowadzone zwłaszcza na węglowodorach o symetrycznej budowie (czterometryloetylen i cykloheksen), wykazało, że reakcja z  $\text{CO}(\text{CN})_2$  ma przebieg zawily. Ostateczny bilans przemiany daje się ująć w schemat, z którego widać, że jedna cząsteczka tlenocyjanku węgla ulega podstawieniu, druga zaś przyłączeniu do podwójnego wiązania węglowodoru.



Budowę bezpośrednio tworzących się związków określono na podstawie identyfikacji produktów hydrolizy i alkoholizy. Jak wynika z przeprowadzonych badań, mechanizm hydrolizy jest również złożony. W przypadku niektórych węglowodorów nienasyconych reakcja z tlenocyjankiem węgla przynosi nową dwustopniową syntezę kwasów karboksylowych  $\alpha, \beta$  nienasyconych. Ciekawe jest, że reakcji tlenocyjanku węgla z węglowodorami nienasyconymi towarzyszy zabarwienie. Pojawienie się barwy i jej rodzaj jest własnością konstytucyjną zależną od stopnia uwodornienia węgla podwójnie związanych. Już czysto jakościowa reakcja z tlenocyjankiem węgla dostarcza wskazówek dotyczących budowy węglowodorów nienasyconych.

Prof. Małachowski już w okresie wojny w latach 40—42, opracowując dalej chemię tlenocyjanku węgla, badał jego zachowanie się z różnymi klasami połączeń aromatycznych: z węglowodorami, chlorowcopochodnymi, z fenolami, aldehydami, ketonami, z aminami i kwasami, stwierdzając występowanie charakterystycznych zabarwień, zapewne wskutek tworzenia się połączeń kompleksowych, zjawisko analogiczne do halochromii. W niektórych tylko wypadkach odbywała się reakcja chemiczna. W toku tej pracy, zamierzonej w charakterze obszerniejszego badania, a przerwanej działaniami wojennymi, rozpoczął prof. Małachowski bliższą analizę dwóch reakcji chemicznych tlenocyjanku węgla, a mianowicie z pirokatechiną i z bezwodnikiem octowym. Fragmentarycznie tylko ocalałe notatki

nie mogą stać się jednak podstawą pełnej publikacji<sup>20</sup>). Już jednak te wstępne obserwacje pozwalają wnosić, że zachodzące przemiany są ciekawe i zasługują na opracowanie.

Dokonując syntezy tlenocyjanku węgla, prof. Małachowski przyswoił chemii organicznej substancję o bardzo prostej budowie, a znacznej czynności chemicznej. Dalsze badanie chemiczne tego związku jest niewątpliwie zadaniem obiecującym.

Chcąc podsumować całokształt twórczości naukowej prof. Małachowskiego i podkreślić jej najbardziej istotne momenty, trzeba stwierdzić, że Jego zainteresowania dotyczyły przede wszystkim zagadnień podstawowych. Większość jego prac poświęcona jest sprawom budowy badanych związków — najczęściej budowy przestrzennej. W pracach swych dostarczał istotnych, a nieistniejących dotąd dowodów budowy lub konfiguracji prostych podstawowych związków; poza tym badał mechanizmy reakcji takich, jak tworzenie się bezwodników, chlorków kwasowych, zmydlanie estrów, w szczególności w układach nienasyconych. Dzięki Jego nieprzeciętnej ścisłości myślenia i eksperymentowania, zawsze trafne rozwiązanie postawionych problemów usuwało z literatury chemicznej błędne teorie lub wzory, sztuczne hipotezy, fałszywe interpretacje, nadliczbowe izomery, rozstrzygało też często od wielu lat istniejące spory. Do takich prac należą badania nad kwasami glutakonowymi, akonitowymi, cykloheksanodwukarboksylowymi i ich bezwodnikami, nad reakcją Michaela i inne. Wymienione prace, prostując ścieżkę prawdy naukowej, należą do rzędu tych, które przyczyniają się do prawdziwego postępu chemii organicznej.

Oznaczenie budowy, czy sposobu reagowania badanych przez prof. Małachowskiego związków, dotyczyło z zasady bardzo prostych układów, stanowiło więc podstawę do wniosków o chemizmie połączeń bardziej złożonych tego samego typu.

Wielka dokładność, gruntowność i krytycyzm to podstawowe cechy pracy eksperymentalnej Profesora, którego każde doświadczenie było wielokrotnie powtarzane, każdy wniosek krytycznie umotywowany.

Wybitna inteligencja, dar wyobraźni, oraz niezwykła intuicja sprawiły, że nieraz zauważał i korygował w świetle niezbitych dowodów błędy zawarte w literaturze chemicznej w pracach nawet wybitnych chemików. Jest może nawet zdumiewające, że tak wiele nieścisłości w literaturze może wykryć na niewielkim odcinku jeden sumienny badacz.

Jako Kierownik Zakładu i Pedagog, potrafił prof. Małachowski wytworzyć w swej pracowni atmosferę prawdziwie naukową, przebywał w Zakładzie od rana do późnego wieczoru, poświęcając cały ten czas młodzieży i swoim współpracownikom. Był wymagający w stosunku do innych, ale przede wszystkim w stosunku do siebie samego. Wymagał su-

miennej pracy; z tym podejściem szli w życie Jego uczniowie którzy dziś, po latach, stanąwszy sami wobec odpowiedzialnej pracy, mogą w pełni ocenić wartość Jego szkoły.

Dwie wojny światowe stają jak filary graniczne na początku i końcu życia naukowego Profesora. Pierwsza wojna światowa opóźniła w znacznym stopniu rozpoczęcie pracy badawczej, druga przerwała tę działalność w punkcie jej najsilniejszego rozwoju. Konieczność opuszczenia warsztatu naukowego przypada w chwili, gdy pracownia lwowska była już dostatecznie wyposażona do podjęcia w niej różnych kierunków badań, gdy współpracownicy naukowcy byli już dobrze wyszkoleni, a szereg obszerniejszych i ciekawych prac był w toku. Wojna odrywa od warsztatu pracy i niszczy życie tak uzdolnionego badacza, którego dalsza działalność przyniosłaby jeszcze niejedną wartościowy wkład do nauki polskiej i światowej.

## ROMAN MAŁACHOWSKI

### Notice nécrologique.

L'auteur expose un aperçu de l'oeuvre et des mérites scientifiques du Prof. R. Małachowski, directeur de l'Institut de Chimie Organique de L'Université de Lwów, défunt le 5 août 1944 pendant l'insurrection de Varsovie.

Une liste des publications du Prof. R. Małachowski complète cette note.

#### SPIS PRAC NAUKOWYCH

1. R. Małachowski. Zur Kenntnis der Cyclobutanderivate. Dysertacja doktorska. Zurych 1911.
2. R. Małachowski. Synteza kwasu trójacetolaktono-5-karbonowego. Roczniki chem. 6 23—26 (1926).
3. R. Małachowski. O cyklicznych pochodnych kwasu acetonodwukarbonowego. Roczniki chem. 6 27—44 (1926)
4. R. Małachowski i T. Kaliński. O bezwodniku kwasu -chloroglutakonowego. Roczniki chem. 6, 768—775 (1926).
5. R. Małachowski. Wspomnienie o ś. p. Janie Bieleckim i Jego działalności naukowej. Roczniki chem. 6, 849—855 (1926).
6. R. Małachowski i J. Lityński. O cyklicznych pochodnych kwasu acetonodwukarbonowego. Roczniki chem 7, 579—584 (1927).
7. F. Makulec, R. Małachowski, Z. Maniatus. O pewnych przemianach kwasu propeno- $\alpha,\gamma$ -dwukarbonowego. Roczniki chem. 8, 576—582 (1923).
8. R. Małachowski i M. Masłowski. Badania nad kwasami akonitowymi I.O konfiguracji kwasu akonitowego. Roczniki chem. 9, 49—55 (1929).
9. M. Giedroyciówna, Z. Jerzmanowska i R. Małachowski. Badania nad kwasami akonitowymi II. O budowie i sposobie powstawania bezwodników akonitowych. Roczniki Chem. 9, 56—77 (1929).

10. R. Małachowski i M. Masłowski. Untersuchungen über Aconit-säuren. Stereochemie der Aconitsäuren. Ber. 61, 2521—2525 (1928).
11. R. Małachowski, M. Giedroyc und Z. Jerzmanowska. Untersuchungen über Aconitsäuren II Konstitution und Bildungsart der Aconit-säure-anhydride. Ber. 61, 2525—2538 (1928).
12. R. Małachowski. Stereochemie der Glutaconsäuren (I Mittel.). Ber. 62, 1323—1326 (1929).
13. R. Małachowski. O budowie drobinowej kwasu anhydrotrójkarballi-lowego. Sur la constitution moléculaire de l'acide anhydrotricarballoyique. Roz-prawy P.A.U. Seria A 34, 265—273 (1929).
14. R. Małachowski. O równowadze zachodzącej w roztworach wodnych kwasu akonitowego. Über das Gleichgewicht in wässrigen Lösungen der Ako-nitsäure. Rozprawy P.A.U. Seria A 36, 369—382 (1931).
15. R. Małachowski, T. Wańczura. O katalitycznej redukcji kwasu dehydracetowego. Über die katalytische Reduktion der Dehydracetsäure. Roz-prawy P.A.U. Seria A 38, 547—551 (1933).
16. R. Małachowski, T. Gradowska, A. Krynicki. Studia nad nienasyconymi kwasami wielokarbonowymi. O pochodnych kwasu etylenotrój-karbonowego. Zur Kenntnis der ungesättigten Polycarbonsäuren. Derivate der Äthylentricarbonsäure. Rozprawy P.A.U. Seria A. 38, 552—559 (1933).
17. R. Małachowski und J. Jankiewiczówna. Zur Kenntnis der Hexahydro-terephthalsäuren. Ber. 67, 1783—1788 (1934).
18. R. Małachowski und Z. Jerzmanowska-Sienkiewiczowa. Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Äthylen-tetracarbonsäure. Ber. 68, 29—37 (1935).
19. R. Małachowski und W. Czarnodola. Über Propen-tricarbonsäu-ren. Ber. 68, 363—371 (1935).
20. R. Małachowski. Ethel Bilbel und M. Biliński-Tarasowicz. Über den Mechanismus der Kondensation von Benzyl-malonester mit Fumarsäure-ester. Beitrag zur Kenntnis der Michaelschen Reaktion. Ber. 69, 1295—1302 (1936).
21. R. Małachowski. O kondensacji bezwodnika dwuacetylowinowego z ami-nami aromatycznymi. Roczniki Chem. 17, 1—3 (1937).
22. R. Małachowski, Z. Jurkiewicz und J. Wojtowicz. Über das Carbonylcyanid (I Mittel.). Ber. 70, 1012—1016 (1937).
23. R. Małachowski, J. Jankiewicz-Wąsowska und St. Józ-kiewicz. Untersuchungen in der Cyclohexangruppe. Ber. 71 759—767 (1938).
24. R. Małachowski und H. Piórska. Über das Carbonylcyanid (II Mittel.). Ber. 71 2239—2240 (1938).
25. R. Małachowski, St. Prebendowski. Über einige neue Ab-kömmlinge der Krokonsäure. Ber. 71, 2241—2247 (1938).
26. R. Małachowski. Über die Reaktionsweisen des Carbonylcyanids. Atti del X Congresso Internazionale di chimica, Roma Maggio 1938 — XVI, vol. III.
27. R. Małachowski, L. Jurkiewicz. O działaniu tlenocyjanku węgla na węglowodory nienasycone. Roczniki Chem. Praca w druku.
28. R. Małachowski, J. Jankiewicz-Wąsowska. O działaniu tlenocyjanku węgla na aminy. Roczniki Chem. Praca w druku.
29. R. Małachowski. Niektóre reakcje tlenocyjanku węgla. Notatka labora-toryjna. „Roczniki Chemii“, praca w druku.

## MARIAN ŚWIDEREK (1897—1949)

JÓZEF ZAWADZKI

Prof. Marian Świderek urodził się dn. 25 sierpnia 1897 r. w Łodzi. W r. 1914 ukończył 7-klasową Szkołę Handlową w Łodzi i wstąpił na Wydział Elektrotechniczny świeżo otwartej Politechniki Warszawskiej. Natychmiast jednak po uruchomieniu pracowni chemicznych Politechniki przeniósł się na Wydział Chemiczny. Od początku studiów wyróżniał się wśród kolegów wybitnymi zdolnościami, systematycznością i pracowitością. Jeszcze jako student został powołany na pierwszego asystenta Zakładu Chemii Fizycznej, zorganizowanego z początku tymczasowo przez autora tego wspomnienia, później przez prof. Świętosławskiego, który po przyjeździe do Polski objął katedrę Chemii Fizycznej na Uniwersytecie i Politechnice. W Zakładzie prof. Świętosławskiego Marian Świderek pracował do końca roku akademickiego 1925/26. Po odbyciu służby wojskowej ukończył studia na Politechnice Warszawskiej, otrzymując w czerwcu 1921 r. dyplom inżyniera chemika na podstawie wykonanej w Zakładzie Technologii Organicznej pracy dyplomowej nad pyrogenacją ropy naftowej. W okresie 1922—1926 inż. Świderek wykonał pracę doktorską z zakresu badań nad węglem aktywnym. W listopadzie 1926 r. uzyskał tytuł doktora chemii. W tym samym mniej więcej czasie rozpoczął pracę w Instytucie Przeciwigazowym i został skierowany na studia uzupełniające do Francji, gdzie pracował w laboratorium fabryki Charbons Actifs i na Wydziale Farmaceutycznym Sorbony. Po powrocie do kraju objął ponownie stanowisko naukowe w Instytucie Przeciwigazowym, wyrabiając się na wybitnego specjalistę w zakresie mas chłonnych, które były potem przedmiotem Jego wykładów na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej.

W r. 1935 po przeprowadzeniu przewodu habilitacyjnego na Wydziale Chemii Politechniki Warszawskiej uzyskał tytuł docenta Technologii Chemicznej.

Ze względu na swe zajęcia w Instytucie Przeciwigazowym, zaliczone częściowo przez władze wojskowe do kategorii tajnych, prof. Świderek nie miał możliwości publikowania większych swych prac badawczych. Praca doktorska pt.: „Przyczynek do badań nad węglem aktywowanym“ zo-

stała wydrukowana w Rocznikach Chemii w r. 1926. VI 603. W Rocznikach Chemii ukazały się również prace pt. „Próby ustalenia zależności własności chłonnych węgla aktywowanego od czasu zetknięcia gazu z warstwą filtrującą“ 17, 738 (1937), oraz „Badania nad temperaturą zapłnienia węgla aktywowanych“ (10, 365 (1930).

W Przemysle Chemicznym wydrukowano pracę pt. „Obliczanie oporów warstwy filtrującej w pochłaniaczach przeciwgazowych“ 22, 497 (1938)

W Instytucie Przeciwgazowym złożone zostały uznane za tajne następujące prace prof. Świderka: 1) Zasady oceniania własności węgla aktywowanych, 2) Preparatyka laboratoryjna węgla aktywowanych z surowców krajowych i zagranicznych, 3) Produkcja próbna węgla aktywowanego z pestek śliwkowych, łupin migdałowych i drewna bukowego, 4) Rekuperacja ługów poimpregnacyjnych przy produkcji węgla aktywowanego, 5) Preparatyka laboratoryjna i metody badania hopkalitu, 7) Zatrucie powierzchni węgla aktywowanego przez związki krzemowe, 8) Chłonność węgla aktywowanych w stosunku do mieszanek gazów bojowych, 9) Preparatyka laboratoryjna żywic gliptalowych i ich zastosowanie do powłok ochronnych, 10) Benzoilowe pochodne białka i próby stosowania ich do powłok ochronnych, 11) Żywice epichlorohydrynowe i zachowanie się ich w stosunku do gazów parzących, 12) Powłoki białkowe, ich garbowanie i zmiękczenie w zastosowaniu do obrony przeciwgazowej, 13) Wskaźniki barwne gazów bojowych, 14) Porównanie czułości wskaźnika z wrażliwością fizjologiczną człowieka, 15) Metody badania filtrów przeciwdymowych, 16) Filtry przeciwdymowe z bibuły celulozowej, 17) Filtry przeciwdymowe i przeciwpyłowe z włókien luźnych bawełny i azbestu, 18) Konstrukcje pochłaniaczy maski przeciwgazowej, 19) Konstrukcja maski przeciwgazowej wz 39 oraz maski dla ludności cywilnej, 20) Wpływ konstrukcji maski przeciwgazowej na czynności fizjologiczne człowieka.

Prace badawcze prof. Świderka obejmowały szeroki zakres zagadnień teoretycznych i praktycznych, związanych ze zjawiskami adsorpcji i technologią mas chłonnych. W pracach prof. Świderka uwydatniło się jego dobre przygotowanie fizyko-chemiczne i umiejętność posługiwania się metodami fizyko-chemicznymi przy rozwiązywaniu zagadnień technologicznych. Z drugiej strony prof. Świderka cechowało zainteresowanie praktycznymi zastosowaniami studiowanych przezeń zagadnień i umiejętność stawiania zadań praktycznych i szukania dróg do ich rozwiązania.

Rozpatrując całokształt działalności badawczej, przemysłowej i dydaktycznej prof. Świderka na Politechnice Warszawskiej i w tajnych kompletach w czasie okupacji, Komisja Rady Wydziału Chemii przedstawiła w r. 1945 wniosek w sprawie powołania prof. Świderka unico loco na katedrę Technologii Ogólnej Organicznej.

Okres II wojny światowej i okupacji był bardzo ciężki dla prof. Świdarka. Uwięziony w pierwszym roku wojny, przebywał z górą 3 lata w jednym z najcięższych obozów koncentracyjnych, w Buchenwaldzie, skąd wreszcie (dzięki niez mordowanym wysiłkom i staraniom swojej małżonki) powrócił w r. 1943 do kraju. Spuchnięty, wyczerpany, z poderwanym zdrowiem i początkami choroby, która go w okresie późniejszym tak bardzo męczyła, prof. Świderek zgłosił się do pracy w dziedzinie przygotowania przyszłego Wydziału Chemicznego Politechniki, uczestnicząc jednocześnie w prowadzonej wówczas przez wszystkie żywe siły w narodzie bezpośredniej walce z okupantem. Podczas powstania prof. Świderek wziął czynny udział w fabrykacji środków walki. Wybuch granatu, który starał się unieszkodliwić z narażeniem własnego życia, by ratować życie innych, spowodował ciężkie rany, utratę prawej ręki i dwóch palców u lewej. Ani jednak kalectwo, ani ciężka choroba wewnętrzna serca i organów krążenia nie załamały prof. Świdarka.

W warunkach niesłychanie ciężkich obejmuje on w r. 1945 wymienioną wyżej katedrę w Politechnice, a jednocześnie kierownictwo przywracanego do życia Chemicznego Instytutu Badawczego, który z czasem miał się stać, pod Jego kierownictwem, Głównym Instytutem Chemii Przemysłowej. Budowa i organizacja Instytutu — to jedna z najpiękniejszych kart wysiłku i poświęcenia w służbie publicznej. Prof. Świderek nie ogranicza się jednak do pracy w placówkach przez siebie zajmowanych. Współpracuje z redakcją „Przemysłu Chemicznego“, bierze udział w pracach Komitetu Odbudowy Nauki przy Prezydium Rady Ministrów, w szeregu narad fachowych, związanych z opracowaniem planu sześcioletniego i opiniowaniem doraźnych zagadnień państwowych w dziedzinie przemysłu chemicznego i organizacji badań naukowych w zakresie chemii.

W pracy swej w Instytucie prof. Świderek umiał patrzeć szeroko i rozpatrywać cele i zadania Instytutu nie tylko z punktu widzenia doraźnych spraw chwili bieżącej, lecz również, a może przede wszystkim, — przyszłości. Opracowując plan sześcioletni, dobrze pamiętał, że muszą przyjść nowe okresy intensywnego planowania, logicznie ze sobą powiązane. Rozumiejąc wielkie znaczenie tak zwanych badań podstawowych, od których w istocie powodzenie nowych zamierzeń doraźnych zależy, prof. Świderek pilnie dbał o to, by Instytut był istotnie placówką twórczej pracy badawczej. Starając się by żadne ważniejsze zagadnienie związane z planem rozwoju przemysłu polskiego nie zostało pominięte, prof. Świderek musiał dobrze odróżniać rzeczy zasadnicze od doraźnych i przypadkowych oraz pilnie baczył, by wszystko we właściwy sposób w pracy Instytutu uwzględnione zostało. Dlatego też możemy być pewni, że w dziejach twórczej pracy chemicznej badawczej i przemysłowej pamięć o prof. Świdarku nigdy nie zaginie.

**ZDZISŁAW MACIEREWICZ (1907—1949)**

JAN ŚWIDERSKI

W dniu 11 listopada 1949 r. zmarł niespodziewanie dr Zdzisław Macierewicz, doc. chemii organicznej Uniwersytetu Warszawskiego.

Urodzony w roku 1907, po ukonczeniu szkoły średniej w Lublinie rozpoczął w Warszawie studia akademickie początkowo matematyczne, później chemiczne. Już w pracowniach studenckich zwracał na siebie uwagę nieprzeciętnymi zdolnościami. Pracę magisterską wykonał tak dobrze, że została ona odznaczona nagrodą wydziałową.

Po uzyskaniu asystentury w Zakładzie Chemii Organicznej U. W. rozpoczął opracowywanie tematu doktorskiego, którym była synteza substancji macierzystej jangoniny. Na podstawie dokonanej syntezy laktanu wzmiankowanej substancji w roku 1939 otrzymał tytuł doktora chemii.

Okres okupacji przerwał rozpoczęte badania, ale Zmarły szybko uzyskał możliwość pracy doświadczalnej dzięki życzliwości prof. dr S. Krauzego, który przyjął go do Państwowego Zakładu Hygieny, jako asystenta.

Po wyzwoleniu Warszawy dr Macierewicz jako jeden z pierwszych zgłosił się do pracy w Uniwersytecie, następnie krótko pracował w Łodzi w P. Z. H. Po powrocie do Stolicy pozostał już w niej na stałe.

W tym czasie dr Macierewicz uzyskuje veniam legendi na Wydziale Mat.-Przyrodniczym U. W. i poświęca się całkowicie sprawom związanym z urządzeniem i odbudową pracowni chemii organicznej w gmachu przy ul. Pasteura, wykazując duże zdolności organizacyjne i niewyczerpaną energię. Nie zaniedbuje również pracy naukowej: pracując po 16 i więcej godzin dziennie, uzupełnia luki w znajomości literatury chemicznej, wywołane odcięciem przez okres okupacji od nauki światowej. organizuje i jest kierownikiem pracowni badawczej Działu Chemii P. Z. H. jest członkiem Rady Naukowej tej instytucji, bierze czynny udział w życiu i pracach P. T. Ch., będąc jego sekretarzem.



Ten ogrom zajęć, wykonywanych zawsze z całym oddaniem bez względu na warunki osobiste, nie przeszkodził Zmarłemu w zajmowaniu się pracami dyplomantów i prowadzeniu własnych badań naukowych.

Osobisty urok i zdolność wytwarzania odpowiedniej atmosfery naukowej skupiały koło niego młodszych kolegów, którym umiał zawsze pomóc w trudnościach doświadczalnych i teoretycznych.

Straciliśmy młodego, ale bardzo obiecującego chemika o współczesnym podejściu do zagadnień chemicznych.

## O POWSTAWANIU PODFOSFORANÓW

TADEUSZ MIŁOBĘDZKI

Izomeria (tautomeria) kwasu fosforawego:  $\alpha\text{H}_3(\text{P}^{+3}\text{O}_3) = \beta\text{H}_2(\text{HP}^{+3}\text{O}_3)$  była dotąd stwierdzona jedynie u pochodnych estrowych tego kwasu. Obecnie została stwierdzona również na drodze fizycznej i chemicznej u samego kwasu, znajdującego się w produktach hydrolizy haloidków fosforawych-PX<sub>3</sub>. Kwas podfosforowy —  $\text{H}_2(\text{O}_3\text{P}^{+1} \cdot \text{P}^{+1}\text{O}_3)\text{H}_2$  powstaje przez łagodne utlenienie kwasu  $\alpha - \text{H}_3(\text{PO}_3)$ , nie zaś  $\beta - \text{H}_2(\text{HPO}_3)$ .

Kwas podfosforowy o sumarycznym wzorze  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$  jest genetycznie związany z kwasem fosforawym —  $\text{H}_3\text{PO}_3$ . Mianowicie w postaci estru został on otrzymany drogą syntezy z soli estrowych kw. fosforawego<sup>1)</sup>); następnie sam dysproporcjonuje się już w temp. topnienia na kwas fosforawy i fosforowy<sup>2)</sup>, a podczas hydrolizy daje również obydwa te kwasy<sup>1)</sup>. Ponieważ od dawna zajmuję się ze swymi współpracownikami budową kwasu fosforawego i fosforynów<sup>3)</sup>, powstało stąd dodatkowe zainteresowanie się naszym kwasem podfosforowym — jego powstawaniem i jego strukturą.

Kwas podfosforowy został otrzymany po raz pierwszy na drodze utleniania fosforu białego wilgotnym powietrzem (Salzer, 1877) i przez długi czas był otrzymywany tylko tym sposobem razem z  $\text{H}_3\text{P}^{+1}\text{O}_3$ ,  $\text{H}_3\text{P}^{+3}\text{O}_3$  i  $\text{H}_3\text{P}^{+5}\text{O}_4$ . Powstaje tego kwasu przy tym niewiele i reakcja utleniania fosforu trwa długo. Dopiero w pół wieku potem doszło do otrzymywania kwasu podfosforowego z fosforu czerwonego (Speter, 1927; Probst, 1929; Vogel, 1929). z większą już wydajnością.

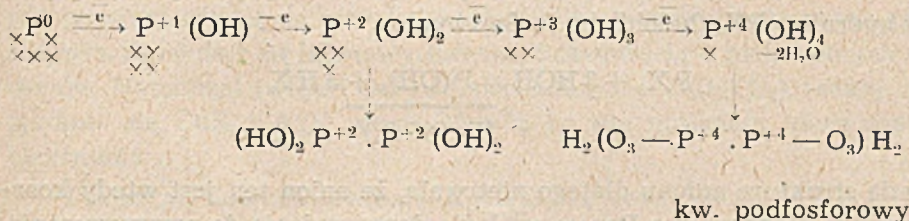
Z powodu tej na ogół małej wydajności kwasu podfosforowego (podfosforanów) z fosforu wynikły nasze usiłowania osiągnięcia metodami zmodyfikowanymi lepszej, optymalnej jego wydajności, tak na drodze utleniania (z J. H. Kolutowską i Z. Berkanem) fosforu czerwonego<sup>4)</sup> jak i na drodze utleniania (z M. Makulcem) fosforu białego<sup>5)</sup>. Ale również dążyliśmy do wytłumaczenia tego dziwnego faktu, że kwas podfosforowy i podfosforany, chociaż dają się otrzymywać z fosforu elementarnego, nie po-

wstają jednak drogą utleniania związków fosforu, w szczególności nie powstają ze zwykłego dwuzasadowego kwasu fosforowego  $H_2(HPO_3)$  i wywodzących się z niego fosforynów —  $Me_2(HPO_3)$  i  $MeH(HPO_3)$ .

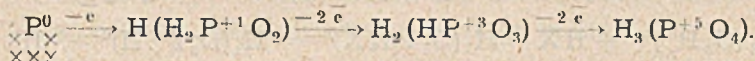
Głębsze wniknięcie w tę sprawę doprowadza do wniosku, że w akcie deelektronizacji fosforu kierunek reakcji podporządkowuje się nie tylko kanonom dynamiki chemicznej, ale również postulatam morfologii chemicznej, tzn. jest zależny od konstytucji i struktury powstających wtedy związków.

Istnieją mianowicie dwa kierunki deelektronizacji (utlenienia) fosforu:

α), z formami mniej trwałymi, bez koordynacji ( $x = \text{wolny elektron} = \bar{e}$ ) —



i β), z formami więcej trwałymi, bo posiadającymi koordynację „4” —



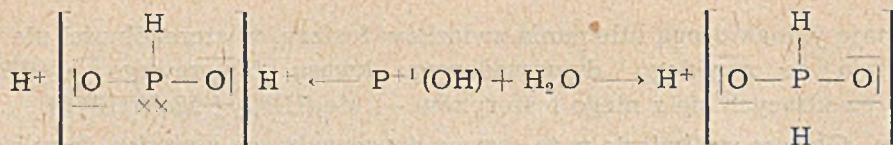
Podkreślam przy tym możliwość istnienia w produktach utlenienia fosforu dwu odmian strukturalnych kwasu podfosforowego ( $P^{+1}$ ) i dwu odmian kwasu fosforowego ( $P^{+3}$ ).

Ta zależność kierunku utlenienia od struktury daje się ująć w następujące tezy:

**Pierwsza teza** opiera się na znanej regule stopniowości Wilhelma Ostwalda, iż w reakcjach chemicznych powstają najpierw formy mniej trwałe, przekształcające się z czasem w trwalsze; z tej tezy wypływa w danym przypadku twierdzenie, że jako pierwsze produkty rozpatrywanej przez nas deelektronizacji fosforu zjawiają się mniej trwałe odmiany jego kwasów.

**Druga teza.** Z dwu odmian izomerycznych danego kwasu fosforu ta jest mniej trwała, w której przy rdzennym pierwiastku, więc przy fosforze, znajdują się wolne elektrony. Albo, wyrażając się dawnym językiem chemicznym, ta, w której fosfor jest koordynacyjnie nienasycony.

Konstytucja i struktura tych odmian u kwasu podfosforowego —  $H_3PO_2$ , przedstawia się granicznie jonowo w sposób następujący:



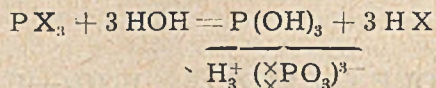
Odmiana  $\alpha$  z anionem nietrwałym = kwas dwuzasadowy.

Odmiana  $\beta$  z anionem trwałszym, koordynacyjnie „4” nasynym = kwas jednozasadowy.

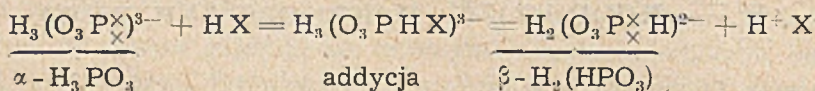
Sprawa izomerii, czy, być może, tautomerii kwasu podfosforowego nie jest dotychczas, niestety, należycie wyświetlona.

Natomiast o kwasie fosforowym  $\text{H}_3\text{P}^{+3}\text{O}_3$  wiemy, że posiada na pewno dwie odmiany: nietrwałą trójzasadową i trwałą dwuzasadową.

Pierwsza odmiana:  $\alpha\text{-H}_3\text{PO}_3$ , zjawiająca się np. jako pierwszy produkt hydrolizy  $\text{PX}_3$  (haloidków fosforowych):

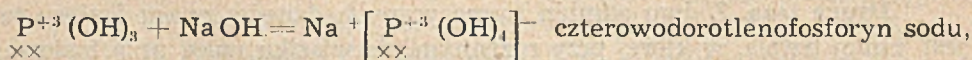


posiada strukturę anionu dlatego nietrwałą, że anion ten jest wtedy koordynacyjnie nienasycony. Pewne analogie doprowadzają do przypuszczenia, że koordynacyjne nasycenie w czasie tej hydrolizy z najczęściej występującą u fosforu liczbą „4”  $\text{H}_3\text{PO}_3$  osiąga w sposób następujący:

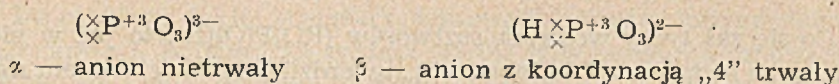


Na przebieg tego przekształcenia poza pH roztworu posiada również wpływ rodzaj hydrolizowanego haloidku fosforowego. Mianowicie, J. H. Kolutowska stwierdziła, że izomeryzacja  $\alpha\text{-H}_3\text{PO}_3$  w  $\beta\text{-H}_3\text{PO}_3$  przebiega najintensywniej, kiedy  $\text{H}_3\text{PO}_3$  powstaje przez hydrolizę  $\text{PCl}_3$ ; otrzymywała bowiem wtedy, deelektronizując (utleniając) produkty tej elektrolizy, mniej kwasu podfosforowego ( $\sim 10\%$ ), aniżeli z produktów hydrolizy  $\text{PBr}_3$  czy  $\text{PJ}_3$  ( $\sim 50\%$ ); a kwas podfosforowy, jak się o tym dowiemy niżej, może powstawać tylko z  $\alpha\text{-H}_3\text{PO}_3$ .

Wobec anionów wodorotlenkowych, np. wobec  $\text{NaOH}$ , koordynacyjne nasycenie anionu fosforowego „4” występuje prawdopodobnie również, zgodnie z równaniem:



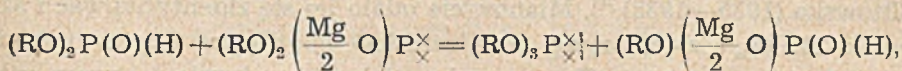
na co nie brak w chemii analogii; ale ta sprawa nie jest jeszcze wyświetlona. A przeto dwie graniczne odmiany anionów kw. fosforawego będziemy po dawnemu przedstawiali strukturalnie i konstytucyjnie, jako



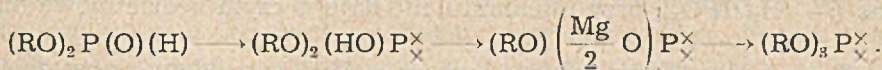
Dotąd odmiennosc struktury kwasow  $\alpha$ - i  $\beta$ - fosforawych byla rozpoznana tylko w ich pochodnych estrowych. Mianowicie, niewatpliwymi pochodnymi  $\alpha$ - $\text{H}_3\text{PO}_3$  sa estry zupelne — fosforyny alkili (R) i aryli (Ar):  $(\text{RO})_3\overset{\times}{\underset{\times}{\text{P}}}$  i  $(\text{ArO})_3\overset{\times}{\underset{\times}{\text{P}}}$ , odpowiadajace  $\alpha$  —  $(\text{HO})_3\overset{\times}{\underset{\times}{\text{P}}}$ ; a niewatpliwymi dlatego, ze znane sa rowniez ich izomery, zupelnie od nich odmienne — alkilofosfoniany alkili:  $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})(\text{R})$  i arylofosfoniany aryli:  $(\text{ArO})_2\text{P}(\text{O})(\text{Ar})$ , odpowiadajace kwasom  $\beta$  —  $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})(\text{H})$ .

Charakterystyczna cecha pochodnych estrowych kwasu  $\alpha$  —  $\text{H}_3\text{PO}_3$  jest przylaczenie sie do nich haloidkow miedziawych i srebrowych (A. E. Arbuzow<sup>2)</sup>), co daje sie latwo wytlumaczyc obecnościa w nich wolnych elektronow. Natomiast zwiazki estrowe, pochodne  $\beta$  —  $\text{H}_2(\text{HPO}_3)$ , reakcji przylaczenia sie  $\text{CuX}$  i  $\text{AgX}$  nie wykazuja, bo nie posiadaja niezwiązanych elektronow.

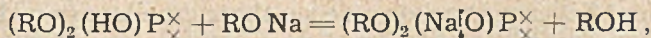
Takimi pochodnymi kwasu  $\beta$ - $\text{H}_2(\text{HPO}_3)$  sa kwasy estrowe  $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})(\text{H})$ ; nie przylaczaja bowiem  $\text{CuX}$  i  $\text{AgX}$ , i absorbuja promienie Roentgena w taki sam sposob, jak to czynia kwas  $\beta$  —  $\text{H}_3\text{PO}_3$  i  $\beta$  — fosforyny, co stwierdzil Otto Stelling<sup>3)</sup>. Z nich otrzymane zostaly swego czasu przez T. Miłobędzkiego i T. Knollownę<sup>4)</sup> estry zupelne w reakcji:



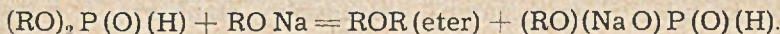
opierajacej sie na tautomerycznym przekształceniu:



Potem (1917) Marii Janczak<sup>5)</sup> udalo sie stwierdzic, ze z dwu tautomerow kwasu estrowego:  $\alpha$  —  $(\text{RO})_2\text{POH}$  i  $\beta$  —  $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})(\text{H})$ , znajdujacych sie w roztworze alkoholowym tego zwiazku pierwszy reaguje z alkoholanem sodowym wedlug rownania:



czyli ze zachodzi wtedy reakcja, analogiczna do zobojętniania; natomiast tautometr  $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})(\text{H})$ , traktowany w ten sam sposob, daje eter:



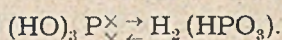
Słowem istnienie w omawianych kwasach estrowych rownowagi:  $(\text{RO})_2\text{POH} \rightleftharpoons (\text{RO})_2\text{P}(\text{O})(\text{H})$  wätpliwosci nie ulega.

Co się zaś tyczy wodnych roztworów  $(RO)P(O)(H)$ , to już w pierwszych swych badaniach T. Miłobędzki<sup>5)</sup> stwierdził, że pod działaniem  $AgNO_3$  strąca się w nich osad soli srebrowej, której przypisał strukturę  $(RO)_2(AgO)P^{\times}$ , a którą przeto wywiódł z kwasu  $\alpha - (RO)_2POH$ .

Struktura  $\alpha - (RO)_2(AgO)P^{\times}$  potem została ostatecznie udowodniona przez Stellinga<sup>6)</sup> na drodze absorpcji przez tę sól promieni Roentgena, wyrażającej się w ten sam sposób, jak u estru zupełnego:  $\alpha - (RO)_3P^{\times}$ .

Ale tenże O. Stelling tą samą metodą udowodnił, że analogiczna sól sodowa w stanie suchym posiada strukturę nie  $\alpha$ , lecz  $\beta - (RO)_2P(O)(Na)$ . Wreszcie, kiedy się okazało, że z roztworu omawianej soli sodowej w alkoholu  $AgNO_3$  strąca sól srebrową, posiadającą strukturę tylko  $\alpha - (RO)_2(AgO)P^{\times}$  (M. Janczak<sup>7)</sup>, 1926), stało się jasne, że w takim roztworze istnieje również sól o strukturze  $\alpha - (RO)_2(NaO)P^{\times}$ , choć, jak to wspomnieliśmy wyżej, O. Stelling znalazł, że w stanie stałym sól ta ma budowę  $\beta - (RO)_2P(O)(Na)$ .

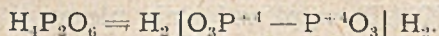
Tak więc estry, kwasy estrowe i ich sole, wywodzące się z kwasu fosforowego, przekształcają swą strukturę w czasie reakcji, którym są poddane, tak jak gdyby w ich kwasach macierzystych istniała równowaga:



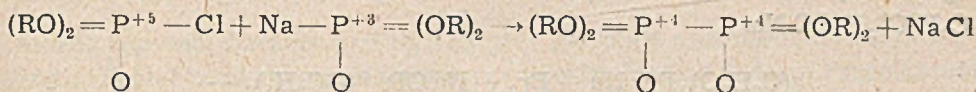
Że taka równowaga istnieje, stwierdziła to dopiero swymi badaniami J. H. Kolutowska (1935—1938)<sup>13)</sup>. Mianowicie udało jej się zidentyfikować i sam kwas  $\alpha - H_3PO_3$ , i  $\alpha$ -fosforyny, i to zarówno na drodze fizycznej (rentgenograficznie, absorpcją Ramanowską), jak i chemicznie — przez utlenienie  $\alpha - H_3PO_3$  na kwas podfosforowy:  $H_1(O_3P \cdot PO_3)$ , którego to kwasu kwas  $\beta - H_2(HPO_3)$ , przy utlenianiu, nie daje, o czym będzie mowa niżej.

**Trzecia teza.** Tylko właśnie kwas  $\alpha - H_3PO_3$ , poddany słabej deelektronizacji (np. wilgotnym tlenem powietrza, w rozcieńczonym roztworze  $KJ_3$ , lub w alkalicznym roztworze  $H_2O_2$ ) jest w stanie przechodzić w kwas podfosforowy —  $H_1(O_3P \cdot PO_3)$ , choć  $\beta - H_3PO_3$  do takiej przemiany zdolny jest. Zachodzi pytanie — dlaczego?

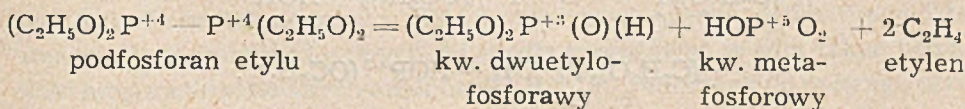
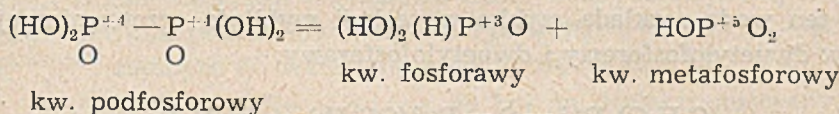
Własności fizyczne i zachowanie się chemiczne kwasu podfosforowego przemawiają za tym, że po pierwsze nie jest on kwasem jednofosforowym —  $H_2P^{+4}O_3$ , lecz dwufosforowym —  $H_4P_2O_6$ <sup>9)</sup>; a po drugie, że atomy fosforu są w nim związane ze sobą bezpośrednio<sup>10)</sup>. Przeto dziś nadajemy temu kwasowi w ujęciu granicznym, anionowym strukturę i konstytucję następującą:



Do przyjęcia takiej struktury doprowadza między innymi dokonana przeze mnie i J. Walczyńską synteza estrów tego kwasu na drodze skojarzenia chlorku kwasu estrowego fosforowego z solą sodową kwasu estrowego  $\beta$  — fosforowego:

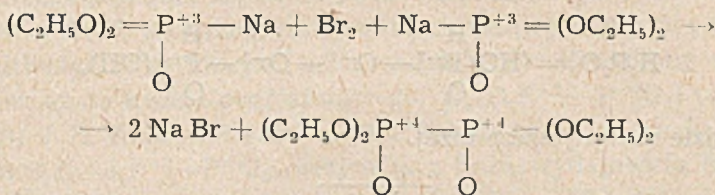


Otrzymany wtedy przez nas podfosforan etylu ulegał podczas ogrzewania dysproporcjonowaniu, podobnemu do dysproporcjonowania samego kwasu w punkcie topnienia<sup>3)</sup>:



I tu i tam:  $2 \text{P}^{+4} \rightarrow \text{P}^{+3} + \text{P}^{+5}$ .

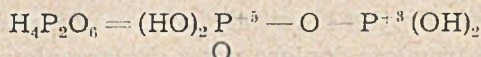
Kwas dwuetylofosforawy otrzymany przez **A r b u z o w ó w**<sup>3)</sup> wśród produktów działania bromu na  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})(\text{Na})$  w ligroinie:



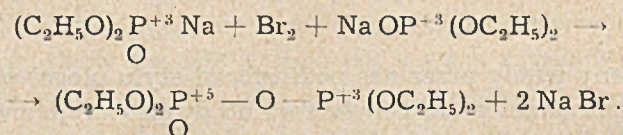
również na pewno pochodził z dysproporcjonowania, tak jak wyżej, podfosforanu etylu w ten właśnie sposób zsyntetyzowanego, lecz w stanie czystym nie wydzielonego. Wreszcie kwas podfosforowy ulega hydrolizie i utlenieniu bardzo trudno<sup>11)</sup>, co też przemawia za tym, że fosfory są w nim ze sobą związane nie przez tlen, ale bezpośrednio.

Kwas podfosforowy jest izomeryczny z dwoma innymi kwasami o tym samym wzorze  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ . Są to: kwas bezwodny fosforawo-fosforowy i kwas nadtlenofosforawy.

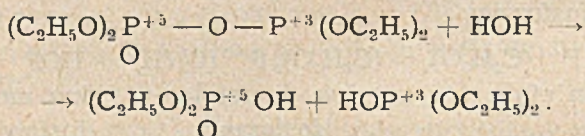
Właśnie pierwszy z nich — kw. fosforawo-fosforowy, znany tylko w postaci estrów, w przeciwieństwie do kwasu podfosforowego, ulega hydrolizie i utlenianiu łatwo, co przemawia za tym, że posiada fosfory połączone przez tlen; przeto struktura i konstytucja jego powinna być następująca:



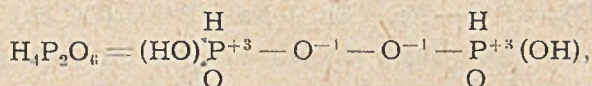
Kwas ten fosforowo-fosforowy został otrzymany przez A r b u z o w ó w<sup>2)</sup> w postaci estru etylowego wśród produktów działania bromu (w ligroinie) na sole sodowe obu izomerycznych kwasów dwuetylofosforowych, więc przez działanie jednocześnie Br<sub>2</sub> na (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>P<sup>+3</sup>(O)(Na) i na C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>P<sup>+3</sup>O Na:



Ester ten woda rozkłada szybko w reakcji wybitnie egzotermicznej na kwasy: dwuetylofosforowy i dwuetylofosforawy:



Wreszcie drugi izomer, **kwasy nadtlenodwufosforawy**<sup>1)</sup> zachowuje się tak, jak związek pochodny H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = H-O-O-H, nie może przeto mieć innej struktury i konstytucji, jak:



o czym będzie mowa jeszcze niżej.

W powstawaniu anionów wyżej podanych trzech kwasów izomerycznych o wzorze H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: podfosforowego, fosforowo-fosforowego i nadtlenodwufosforowego biorą właśnie udział jako strukturalne cegiełki obydwa aniony fosforynowe: α—(PO<sub>3</sub>)<sup>3-</sup> i β—(HPO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup>, kiedy się je słabo deelektronizuje, tzn., gdy odejmuje się im jeden elektron. A ta deelektronizacja anionów odbywa się w każdym z wymienionych przypadków inaczej.

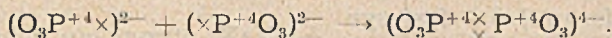
1) **Powstawanie kwasu podfosforowego.** Deelektronizacja α—anionu (O<sub>3</sub>P<sup>3-</sup>)<sup>3-</sup> słabym deelektronizatorem (stosowaliśmy przy utlenianiu białego fosforu<sup>7)</sup> tlen z powietrza, zaś czerwonego — KJ<sub>3</sub>, względnie J<sub>2</sub> w buforze octanowym<sup>8)</sup>) zaznacza się właśnie tutaj odjęciem jednego elektronu od fosforu:



Ale ten anion (O<sub>3</sub>P<sup>+4</sup>)<sup>2-</sup> jest nietrwały, ponieważ zawiera jeden elektron bez pary; osiąga zaś trwałość dopiero przez skojarzenie się z drugim takim



samym anionem, czyli przez wytworzenie związku już z parzystą liczbą elektronów. Takim związkiem jest właśnie anion podfosforanowy:



Można zapytać, dlaczego  $\alpha - \text{H}_3^+(\text{O}_3\text{P}\times)^{3-}$  pozostaje niezmienny na powierzchni deelektronizowanego tlenu z powietrza białego fosforu? Przecież tam w mieszaninie kwasów powinienby się izomeryzować na  $\beta - \text{H}_2^+(\text{H})(\text{O})\text{PO}_2)^{2-}$ .

Tak, ale ta mieszanina na powierzchni fosforu jest syropem, gdzie wskutek wielkiego stężenia kwasów liczba kationów wodorowych, sprzyjających izomeryzacji, jest stosunkowo mała. Więc pozostaje w tym syropie przez pewien czas pewna ilość niezizomeryzowanych  $\alpha - \text{H}_3\text{PO}_3 =$  anionów  $(\text{O}_3\text{P}^{+3}\times)^{3-}$ , zdolnych do deelektronizowania się na  $\text{H}_2^+(\text{O}_3\text{P}^{+4} - \text{P}^{+4}\text{O}_3)\text{H}_2^+$ .

Jeśli chodzi o fosfor czerwony, to był on deelektronizowany przez nas w buforze octanowym z  $\text{pH} \sim 6$ , więc w roztworze o tak niewielkim stężeniu kationów wodorowych, że mogła pozostawać w nim także pewna ilość niezizomeryzowanych anionów  $(\text{O}_3\text{P}^{+3}\times)^{3-}$ , zdolnych do dalszego przekształcania się w anion podfosforanowy.

Nie wykluczone jest również, że jako pierwsze produkty utlenienia wilgotnym powietrzem elementarnego fosforu zjawiają się związki, posiadające wiązania między fosforami: P-P, które to wiązania istnieją przecież w samym wolnym fosforze; tym sposobem możliwy byłby tu jeszcze jeden szereg utleniania, w którym takie wiązanie przechodziłoby ze związku w związek aż do kwasu podfosforowego:  $\text{H}_4(\text{O}_3\text{P}^{+4} - \text{P}^{+4}\text{O}_3)$  (ob. schemat na str. 39). J. H. Kolitowska stwierdziła<sup>12)</sup> takie przejście, kiedy to, utleniając jodem  $\text{P}_2\text{J}_4 = \text{J}_2\text{P}^{+2} - \text{P}^{+2}\text{J}_2$ , otrzymała z dużą wydajnością (czterdziestu paru procentów) ten właśnie kwas podfosforowy:  $\text{H}_4(\text{O}_3\text{P}^{+4} - \text{P}^{+4}\text{O}_3)$ .

Rozważane przed chwilą przedwojenne nasze badania przebiegu deelektronizacji fosforu elementarnego zostały uzupełnione pracami J. H. Kolitowskiej (1935—1938)<sup>13)</sup> nad deelektronizacją na podfosforany  $\alpha$  — fosforynów, z wydajnością podfosforanu obfitą (do pięćdziesięciu paru procent). Te fosforyny zaś były otrzymane z hydrolizy  $\text{PJ}_3$ ,  $\text{PBr}_3$  i  $\text{PCl}_3$ :

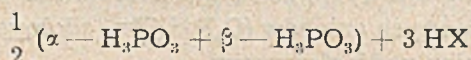


i były na świeżo utleniane jodem w buforze octanowym, (również dwutlenkiem wodoru  $\text{H}_2\text{O}_2$  w roztworze alkalicznym). Dowodem, że ten świeżo otrzymany przez hydrolizę  $\text{PX}_3$  kwas fosforawy (wzgl. fosforyn) zawiera również aniony  $\alpha - (\text{O}_3\text{P}\times)^{3-}$  mogą służyć wyniki studiów J. H. Kolitowskiej nad absorpcją promieni nadfioletowych przez produkty hydrolizy owych haloidków  $\text{PX}_3$ .

Mianowicie, okazało się, że układ  $\frac{1}{2}(\alpha - \text{H}_3\text{PO}_3 + \beta - \text{H}_3\text{PO}_3) + 3 \text{HX}$  otrzymany z hydrolizy  $\text{PX}_3$  w czystej wodzie ( $\text{PX}_3 + 3\text{HOH}$ ) jak również układ:  $\frac{\alpha - \text{fosforyn} + \beta - \text{fosforyn}}{2} + 3 \text{NaX}$ , otrzymany z hydrolizy  $\text{PX}_3$  w buforze octanowym, posiadają współczynnik ekstynkcji kilkaset razy większy od odpowiednich, sztucznie przyrządzonych mieszanin:  $\beta - \text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{HX}$ , zawierających  $\beta - \text{H}_3\text{PO}_3$ , względnie  $\beta - \text{fosforyny}$ , jak się z tego okazuje — bardzo mało ultra-barwne.

Jeszcze jeden dowód przemawia za obecnością  $\alpha - \text{H}_3\text{PO}_3$ , wzgl.  $\alpha - \text{fosforynów}$  w produktach hydrolizy haloidków fosforowych —  $\text{PX}_3$ . Chodzi o widmo Ramana związków fosforu, posiadających wiązanie P-H, dla którego to wiązania znamienne są fale Ramana z 2300—2500  $\text{cm}^{-1}$ .

Linie te są dla  $\beta - \text{H}_3\text{PO}_3$  stwierdzone, więc w  $\beta - \text{H}_3\text{PO}_3$  niewątpliwie połączenie P-H się znajduje:  $\text{H}_3^+(\text{H} - \text{PO}_3)^{2-}$ . Natomiast w produktach hydrolizy haloidków  $\text{PX}_3$ :



daje się obserwować mniejsza absorpcja Ramanowska właśnie wskutek obecności w tych produktach kwasu  $\alpha - \text{H}_3\text{PO}_3$  (lub  $\alpha - \text{fosforynu}$ ), owego wiązania P-H w swej cząsteczce nie posiadającego.

Na zakończenie tych rozważań trzeba dodać, że  $\beta - \text{H}_3\text{PO}_3$  czy  $\beta - \text{fosforyny}$  dają się deelektronizować w wodnych roztworach tylko przez odjęcie od fosforu dwu elektronów, czyli dają się utleniać tylko na kw. fosforowy. Albowiem z anionu  $\beta - \text{fosforynowego}$   $(\text{H} \times \text{PO}_3)^{2-}$  odjąć jednego elektronu od fosforu nie można więc i otrzymać anionu podfosforowego nie można, gdyż oba jego elektrony są zaangażowane do utrzymania trwałej więzi koordynacyjnej przez dublet fosforu z wodorem. Z ta-

kiego anionu  $\left( \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{H} \times \text{P} - \text{O} \times \\ | \\ \text{O} \end{array} \right)^{2-}$  można jeden elektron odjąć tylko od tlenu, ale

ten akt doprowadza do powstawania kwasu nie podfosforowego, lecz nad-tlenofosforowego, o czym będzie niżej.

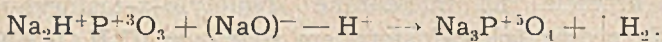
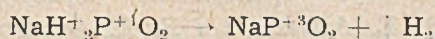
Po uwzględnieniu nowych danych doświadczalnych J. H. Kolutowskiej (opracowuje je autorka do druku) i dołączeniu ich do dawnych jej własnych i naszych spostrzeżeń, sprawa pochodzenia kwasu podfosforowego daje się streścić w ten sposób: tam tylko podczas łagodnej deelektronizacji związków fosforu w roztworze wodnym zjawia się jako produkt kwas podfosforowy, gdzie jako substrat występuje nietrwała odmiana kwasu fosforowego  $\alpha - \text{H}_3(\text{O}_2\text{P} \times \times)^{3-}$ , wzgl. jej sól:  $\alpha - \text{fosforyn}$ .

W poszukiwaniu innych źródeł powstawania kw. podfosforowego i podfosforanów, została przez nas zwrócona uwaga na utlenienie podfosforynów i fosforynów w akcie ich dysproporcjonowania podczas ogrzewania na sucho.

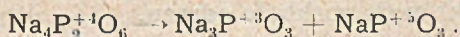
Dysproporcjonowaniem przez ogrzewanie podfosforynu sodowego —  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  zajął się K. Wieczfiński. W produktach dysproporcjonowania znalazł fosforyn i fosforan, ale podfosforanu w nich nie było. Po dalszym utlenieniu tych produktów jodem w buforze octanowym przy  $\text{pH} \sim 6$  podfosforanu też nie otrzymał. Stąd wniosek, że w rozpuszczonych produktach dysproporcjonowania podfosforynu był tylko  $\beta$  — fosforyn. Ten  $\beta$  — fosforyn, — był również otrzymany przez K. Wieczfińskiego podczas ogrzewania w  $350^\circ\text{—}400^\circ$  mieszaniny  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 - 2\text{NaOH}$ ; albowiem w tn sposób otrzymany produkt, łagodnie utleniany, podfosforanu także ni dawał. Dalsze badania są w toku.

Dysproporcjonowaniem fosforynu sodowego —  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$  zajęła się B. Krukowska: i ona w produktach dysproporcjonowania podfosforanu nie znalazła. Produkt otrzymany przez nią przez ogrzewanie mieszaniny  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 + \text{NaOH}$ , a potem utleniony jodem w buforze octanowym przy  $\text{pH} \sim 6$  również podfosforanu nie dawał; więc nie zawierał  $\alpha$ -fosforynu. Dalsze badania są w toku.

Badania nad przebiegiem dysproporcjonowania i deelektronizowania kationoidami wodorowymi podfosforynów i fosforynów „na sucho“ są kontynuowane dalej.



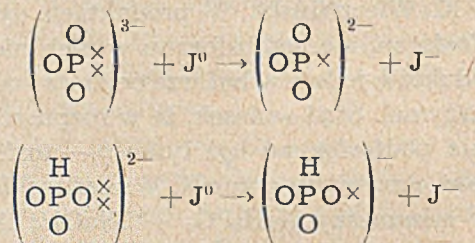
Są również w toku badania nad przebiegiem dysproporcjonowania podfosforanów (I. Majchrowa) w celu otrzymania z nich  $\alpha$ -fosforynów



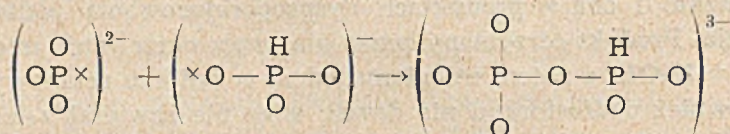
Tego rodzaju przemiany podfosforynów, fosforynów i podfosforanów w stanie stałym są chwywane rentgenograficznie przez W. Głazera. Należy nadmienić, że przekształcenie kwasu mrówkowego (z  $\text{C}^{-2}$ ) w kwas szczawowy (z  $\text{C}^{+3}$ ), analogiczne do przekształcenia kwasu  $\alpha$ -fosforowego (z  $\text{P}^{+3}$ ) w kwas podfosforowy (z  $\text{P}^{+4}$ ), opracowuje w naszym Zakładzie M. Janczak, zaś A. Górski bada zjawiska chromatograficzne na żelach haloidków srebra i na innych odpowiednich adsorbentach. Nie wykluczone bowiem jest, że kwas  $\alpha\text{—H}_3\text{PO}_3$  da się oddzielić od kwasu  $\beta\text{—H}_2(\text{HPO}_3)$  na drodze chromatograficznej.

## 2) Powstawanie kwasu bezwodnikowego fosforawo-fosforowego.

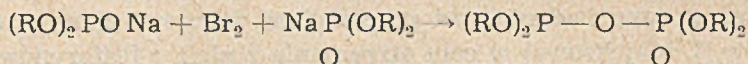
Teoretycznie powinienby on powstawać w roztworze wodnym przez słabą deelektronizację jednego anionu  $\alpha$ -fosforynowego i jednego anionu  $\beta$ -fosforynowego:



i przez następne połączenie powstałych reszt, posiadających po jednym elektronie nie do pary:



Ale w wodzie ta reakcja zachodzić nie może wskutek opisanej wyżej łatwości, z jaką pod działaniem wody mostek  $\text{P}^{+3} - \text{O} - \text{P}^{+5}$  się rozpada. To też ani wolny kwas fosforawo-fosforowy, ani jego sole nie są znane. Natomiast znane są jego estry. Wspominaliśmy wyżej o estrze etylowym, otrzymanym przez A. E. Arbuzowa i B. E. Arbuzowa<sup>2)</sup> kiedy działali w ligroinie bromem na mieszaninę dwuetylo- $\alpha$ -fosforynu sodowego  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{Na}$  z dwuetylo- $\beta$ -fosforynem sodowym  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})(\text{Na})$ :



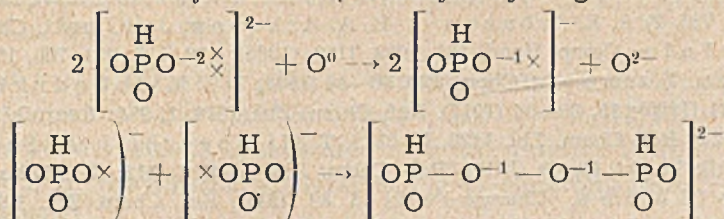
i wiemy, że ester taki woda rozkłada odrazu.

Dawniej wzór strukturalny kwasu fosforawo-fosforowego z mostkiem  $\text{P}^{+3} - \text{O} - \text{P}^{+5}$  przypisywano kwasowi podfosforowemu. Dlatego interpretacja przeprowadzanych doświadczeń nad strukturą  $\text{H}_4(\text{O}_3\text{P} - \text{PO}_3)$  i  $\text{H}_4(\text{O}_3\text{P} - \text{O} - \text{PO}_3)$  była nieraz sporna i dopiero teraz daje się uzgodnić.

## 3) Powstawanie kwasu nadtlenufosforowego.

Związki pochodne kwasu fosforowego typu nadtlenukowego z mostkiem  $-\text{O}^{-1} - \text{O}^{-1}$  zostały otrzymane przez łagodne utlenianie tlenem powietrza podfosforynu lub fosforynu sodowego wobec pewnych indukto-  
rów ( $\text{O}_3, \text{OF}_2, \text{H}_3\text{PO}_5$ )<sup>14)</sup>.

Teoretycznie powinny by kwas nadtlenofosforawy powstawać drogą łagodnej deelektronizacji anionów  $\beta$ -fosforynowych zgodnie ze schematem:



anion nadtlenofosforynawy

aby w nim właśnie powstał mostek nadtlenkowy  $\text{P}^{+3} - \text{O}^{-1} - \text{O}^{-1} - \text{P}^{+3}$ . Cegielką zaś tego kwasu nadtlenofosforawego powinny by być anion  $\beta$ -fosforynowy  $(\text{O}_3\text{PH})^{2-}$ . A to dlatego, iż gdyby do jego otrzymania służył anion  $\alpha$ -fosforynowy  $(\text{O}_3\text{P}\times)^{3-}$ , posiadający dwa wolne elektrony przy P (czego nie ma w anionie  $\beta$ -fosforynowym), to każdy z tych elektronów łatwiej by się oddzielał od P, niż każdy z dwu elektronów od tlenu; fosfor bowiem, mówiąc krótko, po dawnemu, jest pierwiastkiem od tlenu więcej zasadowym. Zamiast kwasu nadtlenofosforawego otrzymalibyśmy wtedy kwas podfosforowy, według równania, podanego wyżej przy opisie powstawania tego kwasu.

Kwas  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$  o budowie  $-\text{H}_2[\text{O}_2(\text{H})\text{P}-\text{O}-\text{O}-\text{P}(\text{H})\text{O}_2]^{2-}$  nie został dotąd należycie opracowany.

Należy przypomnieć, że odpowiedniki omówionych powyżej mostków:  $\text{P}^{+4}-\text{P}^{+4}$ ,  $\text{P}^{+3}-\text{O}-\text{P}^{+5}$  i  $\text{P}^{+3}-\text{O}^{-1}-\text{O}^{-1}-\text{P}^{+3}$  znajdujemy również u innych pierwiastków. Powstają one, jak te, drogą łagodnej jednoelektronowej deelektronizacji lub elektronizacji z odpowiednich związków macierzystych. Tak powstaje np. kw. szczawiowy  $-\text{HO}_2\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$  (z  $\text{C}^{+3}$ ) z kwasu mrówkowego (z  $\text{C}^{+2}$ ); kwas podsiarkawy  $-\text{HO}_2\text{S}-\text{SO}_2\text{H}$  (z  $\text{S}^{+3}$ ) z kwasu siarkawego (z  $\text{S}^{+4}$ ) przez taką właśnie redukcję i z tegoż kwasu  $-\text{kw. podsiarkowy}-\text{HO}_3\text{S}-\text{SO}_3\text{H}$  (z  $\text{S}^{+3}$ ), tym razem przez utlenienie; tak powstają również czterotioniany  $-\text{MeO}_3\text{S}^{+6}-\text{S}^{-1}-\text{S}^{-1}-\text{S}^{+6}\text{O}_3\text{Me}$  (z  $\text{S}^{-1}$ ) wywodzące się z tiosiarczanów  $-\text{Me}_2\text{O}_3\text{S}^{+6}\text{S}^{-2}$  itd.

Nie wszystkie tego rodzaju reakcje są zadowalająco zbadane.

Artykuł niniejszy obejmuje swą treścią referaty, które autor wygłosił na V Zjeździe Chemików Polskich we Wrocławiu (7. IX. 1948 r.) i na posiedzeniu Polskiego Tow. Chemicznego w Warszawie 16. XII. 48 r.; a w końcu zawiera wstępną notatkę o pracach nad  $\alpha$ - $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_2$  i  $\text{H}_4(\text{O}_3\text{P}-\text{PO}_3)$ , również nad analogiem kwasu fosforawego—kwasem mrówkowym, wszczętych na nowo w naszym Zakładzie w r. ak. 1948/49, kiedy to wreszcie dane nam było Zakład ten po 9 latach przerwy uruchomić.

## PRZYPISY

- 1) T. Miłobędzki i J. Walczyńska, *Roczniki Chem.* **8**, 486 (1923), *Ref. Chem. Zbl.* **1929**, I, 735. 2) A. E. Arbuzow i B. A. Arbuzow, *Jour. prakt. Ch.* **130**, 114 (1931). 3) A. Joly, *Comp. Rend.* **101**, 1058, 1150, (1885); **102**, 110, 259, 700, 1065 (1886). 4) P. Nylén, *Z. anorg. allg. Chem.* **229**, 36—44 (1936). 5) T. Miłobędzki, *Chemik Polski*, **5**, 884 (1905); **15**, 89—96 (1917). *Ref. Chem. Zbl.* **1918**, I, 994; *Roczniki Chem.* **4**, 183—184 (1924). *Ref. Chem. Zbl.* **1926**, II, 2889. T. Miłobędzki i A. Sachnowski, *Chemik Polski* **15**, 48 (1917). *Ref. Chem. Zbl.* **1918**, I, 912; T. Miłobędzki i T. Knollówna, *Chemik Polski* **15**, 89 (1917), *Ref. Chem. Zbl.* **1918**, I, 993. M. Janeczak, *Roczniki Chem.* **4**, 180 (1924), *Ref. Chem. Zbl.* **1926**, II, 2889; **6**, 774 (1926). *Ref. Chem. Zbl.* **1927**, I, 2980. T. Miłobędzki i W. Borowski, *Roczniki Chem.* **18**, 725 (1933); **19**, 507 (1939). *Ref. C. A.* **1939**, 6156; **1940** 3980. T. Miłobędzki i M. Lewandowski, *Roczniki Chem.* **19**, 509 (1939). *Ref. C. A.* **1940**, 3980. 6) T. Miłobędzki, J. H. Kolutowska i Z. Berkan, *Rocz. Chem.* **17**, 620 (1937). *Ref. C. A.* **1938**, 3717. 7) T. Miłobędzki i M. Makulec, *Roczniki Chem.* **23**, 13 (1949). 8) T. Miłobędzki i T. Knollówna, również M. Janeczak: vide 5). O. Stelling, *Z. physik. chem.* **117**, 194 (1925); A. D. Mitschel, *J. Chem. Soc. London* **127**, 336 (1925). 9) F. Bell i S. Sugden, *J. Chem. Soc. London.* **1933**, 48, *Ref. Chem. Zbl.* **1933**, I, 2927. 10) P. Nylén i O. Stelling, *Z. anorg. allg. Ch.* **215**, 169 (1933); **218**, 301 (1934). A. Simon, *Z. anorg. allg. Ch.* **230**, 289 (1937) i **232**, 169 (1937). G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* **19**, 1043 (1936). J. Gupta i A. K. Majumdar, *C. A.* **1943**, 1093. F. Gallais, *Compt. rend.* **226**, 577 (1948) 11) M. Spetter, *Rec. trav. chim.* **46**, 588 (1927). B. Blaser, *Z. physik. chem. Abt. A.* **166** 59—63 (1933); **167**, 441—57 (1934). 12) J. H. Kolutowska, *Roczniki Chem.* **16**, 313 (1936). *Ref. Chem. Zbl.* **1936**, II, 2689. 13) J. H. Kolutowska, *Roczniki Chem.* **15**, 29 (1935). *Ref. Chem. Zbl.* **1936**, I, 1828; **17**, 616 (1937). *Ref. C. A.* **1938**, 3718; *Z. anorg. allg. Chem.* **230**, 310 (1937). *Ref. C. A.* **1937**, 2116. 14) W. Bockemüller i Theodor Götze, *Ann.* **508**, 263—97 (1934).

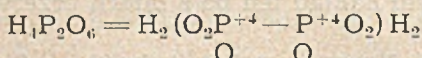
## On the formation of hypophosphates

by

T. MIŁOBĘDZKI

On account of the long time which we have devoted to work on phosphorous acid, my collaborators and I have become<sup>5</sup> interested in hypophosphoric acid,  $H_4P_2O_6$ , genetically connected with the former. Hypophosphoric acid was prepared from red<sup>6</sup> and white<sup>7</sup> phosphorus and the structure and constitution of hypophosphoric acid were investigated.

The physical properties of hypophosphoric acid<sup>10</sup> the mode of its synthesis<sup>1,2</sup> and the characteristic of chemical reactions, including the difficulty of hydrolysis and oxidation<sup>11</sup> — supports the following structure of the acid:



Obtaining acid  $H_1(O_3P^{+4}-P^{+4}O_3)$  of this structure from elementary phosphorus can be explained by the presence of an unstable form of phosphorous acid  $\alpha - H^3PO^3$ .

Acid  $\alpha - H_3PO_3 = H_3^+ (O_3P^{\times})^{5-}$  in the presence of hydrogen cationes is transformed into a stable form  $\beta - H_3PO_3 = H_2 (H^{\times}PO_3)^{2-}$

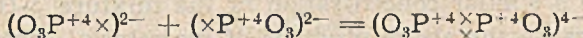
It is stable since it is saturated in a coordinative manner with „4“. (See page 2 for the schematic course of the de-electronisation = oxidation of phosphorus).

In chemistry we mostly deal with the variety  $\beta - H_3PO_3$ , and its salt in a free state, known as the composition  $\alpha - H_3PO_3$ , is only known in the form of esters.

A slight deelectronisation of  $H_3 (O_3P^{\times})^{5-}$  to  $H_4(O_3P-P^{\times}O_3)^{4-}$  is based on extracting from anion  $(O_3P^{\times})^{5-}$  one of two free electrons



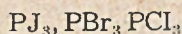
and then on the fusion of the residue obtained,  $(O^{+4}_3P^{\times})$  unstable because it possesses one electron each unrelated to a permanent anion with a doublet in the middle between two atoms of phosphorus that is hypophosphate anion.



It is not possible to extract one electron of phosphorus from anion  $\beta$ -phosphate  $(H^{\times}PO_3)^{2-}$  therefore it is not possible to obtain hypophosphate anion, because both its electrons are essential to  $\beta$ -phosphate anion in order to maintain double coordinative liaison between phosphorus and hydrogen.

It is possible only to extract  $2e(P^{+3} \rightarrow P^{+5})$ .

During the last years before the war I. H. Kolitowska<sup>14</sup> obtained hypophosphoric acid (and hypophosphates) in products oxygenated with iodine in an acetate buffer by pH = 4—6 material, obtained by hydrolysis  $P_2J_4 = J_2P^{+2} - P^{+2}J_2$ , with which she confirmed the presence of a double between phosphorus in hypophosphate acid; she also obtained hypophosphoric acid by oxygenation in the same manner with iodine or hydrogen peroxide the mixtures being obtained by hydrolysis:



She discovered therefore hypophosphates in products oxygenated with iodine mixtures  $H_3PO_3 + 3 H X$ , where X is a halogene. In this way I. H. Kolitowska proved the presence of  $\alpha$ -phosphite anions in this compound.  $(O_3P^{+3}\times)^{5-}$  together with  $\beta$ -phosphite anions  $(H^{\times}PO_3)^{2-}$  which by isomerisation from the others, produced:  $PX_3 + 3HOH = (\alpha + \beta)H_3PO_3 + 3HX$ .

I. H. Kolitowska also ascertained the presence of anions  $\alpha-(\text{O}_3\text{P}^\times)^{3-}$  in mixtures obtained from the hydrolysis  $\text{PX}_3 + 3\text{HOH}$  after examining the absorption of ultra-violet rays in that mixture.

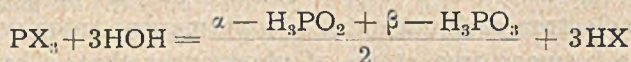
It appeared that the coefficient of extinction of the selected ultra-violet rays absorbed by the hydrolysis:



is several times greater than the coefficient of extinction of the mixture  $\beta-\text{H}_2(\text{HPO}_3 + 3\text{HX})$ .

That mixture being produced synthetically from the acid  $\beta-\text{H}_3\text{PO}_3$  and HX possesses the same concentration of agents as the other mixture derived from the hydrolysis of  $\text{PX}_3$ .

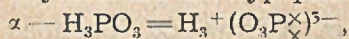
In addition to this I. H. Kolitowska established that the absorption of the Raman-spectrum in products of hydrolysis:



is weaker than a similar concentration of the mixture  $\beta-\text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{HX}$ . This occurs because the above products of hydrolysis contain the acid  $\alpha-\text{H}_3\text{PO}_3$  which is unsuitable to absorb waves ranging from 2300—2500  $\text{cm}^{-1}$  which are quite characteristic in the bonds of P-H (A. Simon<sup>10</sup>).

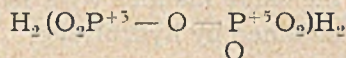
This bond is present in  $\beta-\text{H}_3\text{PO}_3 = \text{H}_2^+(\text{H}-\text{PO}_3)^{2-}$  but not present in  $\alpha-\text{H}_3\text{PO}_3 = \text{H}_3(\text{P}^\times\text{O}_3)^{3-}$

In fact, only in such a solution during the deelectronisation by a gentle oxidiser can the hypophosphoric acid, one containing the



be formed,

The hyposphoric acid contains two isomers of the same formula  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$  that is, the anhydrous phosphorous-phosphoric acid (only in esthers<sup>11</sup>):



and the peroxide-phosphorous acid:

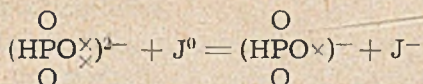


The hydration of the bonds P-O-P and its fission is easy.

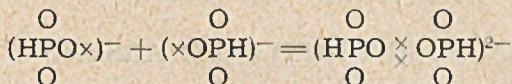
It should be recalled that the bond P-P is resistant to hydration and fission.



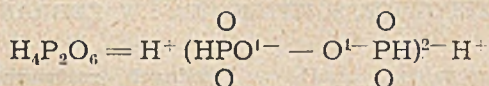
The second isomer, that is the peroxide - phosphorous acid derived by gently oxydising the hypophosphorite<sup>11</sup> is undoubtedly derived from subtracting the electron from oxygen in anion  $\beta$ -phosphoous:



and the by fission of the remaining

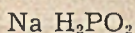


Peroxide-double phosphorous acid has the structural formula



Since it produces reactions common to the other peroxyde acids, containing the bridge  $-\text{O}^- \text{O}^-$

Phosphorite  $\beta$  and not  $\alpha$  was discovered in products derived from the disproportionisation of subphosphorite of sodium



as well as in the products of oxydising with water a mixture of that salt with NaOH in an atmosphere of azote.

Hypophosphate was not obtained as a result of further processes of oxygenation of these products by iodine in a buffersolution of acetate. This was shown by the research of K. Wiczfiński. It should also be mentioned that the sodium  $\beta$ -phosphite  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$ , during a gentle calcination of its mixture with NaOH, not change to  $\alpha$ -phosphite.

This arises from the fact that it does not yield phosphate as a result of further oxydising by iodine in a buffer-solution. The above was proved by B. Krukowska.

Inorganic Laboratory, Institute of Technology, Warsaw.

October 1949.

## ROZPUSZCZALNOŚĆ TRÓJTLENKU ARSENU W WODNYCH ROZTWORACH ELEKTROLITÓW

E. JÓZEFOWICZ, S. WITEKOWA i W. ŻUBRAŃSKA

Badano rozpuszczalność  $As_2O_3$  w wodnych roztworach haloidków, azotanów i siarczanów amonu, pierwiastków alkalicznych i ziemisto-alkalicznych. Stwierdzono, że krzywe zależności logarytmu rozpuszczalności od stężenia dodanego elektrolitu odbiegają od prostoliniowego przebiegu, przewidzianego przez teorię Debye'a i Mc Aulay'a

Dodatek mocnych elektrolitów do roztworów substancji niezdyso-cjowanej, z którą nie reagują one chemicznie, powoduje zazwyczaj obniżenie jej rozpuszczalności. Zjawisko to, znane ogólnie jako „wysalanie“, jest często wykorzystywane tak w pracach laboratoryjnych, jak i w technice. Pod względem ilościowym wysalanie zostało po raz pierwszy dokładniej zbadane przez S e t s c h e n o w a<sup>17)</sup>, który stwierdził, że rozpuszczalność dwutlenku węgla w wodnych roztworach różnych soli daje się wyrazić za pomocą równania empirycznego:

$$S = S_0 \cdot e^{-kc} \quad \text{albo} \quad \log_{10} S = \log_{10} S_0 - ac, \quad (1)$$

gdzie  $S_0$  oznacza rozpuszczalność  $CO_2$  w czystej wodzie,  $S$  — rozpuszczalność w roztworze soli o stężeniu  $c$ ,  $k$  oraz  $a$  — stałe zależne od rodzaju dodanej soli, przy czym oczywiście  $a = 0,4343 k$ .

Łiczne prace późniejsze nad wpływem elektrolitów na rozpuszczalność różnych substancji<sup>2)</sup> wykazały, że w większości przypadków równanie (1) może być uważane jedynie za przybliżone, odtwarzające co najwyżej zachowanie się rozcieńczonych roztworów. Autorzy tych prac proponują inne równania, przeważnie również o postaci logarytmicznej.

Według E u l e r a<sup>9)</sup> przyczyna zmniejszenia rozpuszczalności przez dodatek elektrolitu polega na zwiększeniu ciśnienia wewnętrznego roztworu. Podobne zdanie wypowiedział też G e f f c k e n<sup>10)</sup>. Inni autorzy

natomiast przede wszystkim R o t h m u n d<sup>10)</sup>, a za nim L o w r y<sup>11)</sup> i P h i l i p<sup>12)</sup> uważali, że wysalanie spowodowane jest przez hydratację jonów dodanego elektrolitu, dzięki której ulega zmniejszeniu ilość wody, działająca w roli rozpuszczalnika.

Nowoczesna teoria zjawiska wysalania opracowana została przez D e b y e'a i M c A u l a y'a<sup>8)</sup>. Autorzy ci przyjmują, że stała dielektryczna rozpuszczalnika zmienia się liniowo ze stężeniem tak substancji niezdysojowanej ( $S$ ), jak i dodatniego elektrolitu ( $c$ ).

$$D = D_0(1 - \beta S - \beta' c), \quad (2)$$

gdzie  $\beta$  i  $\beta'$  są to stałe, zależne od rodzaju substancji rozpuszczonych i rozpuszczalnika. Opierając się dalej na równaniu B o r n a<sup>3)</sup> dla energii solwatacji jonów oraz na równaniu granicznym D e b y e'a i H ü c k e l a<sup>7)</sup> dla współczynnika aktywności  $f$  rozpuszczonego nieelektrolitu, D e b y e i M c A u l a y otrzymują dla  $f$  równanie następujące:

$$\ln f = \frac{\beta \cdot e^2}{2 D_0 k T} \sum \frac{n_i \cdot z_i^2}{b_i} \quad (3)$$

( $n_i$  — liczba jonów rodzaju  $i$  w 1 cm<sup>3</sup> roztworu,  $z_i$  — ich wartościowość,  $b_i$  — pozorny promień jonowy; pozostałe symbole posiadają swe zwykłe znaczenie).

Aktywność nieelektrolitu w roztworze nasyconym musi być jednakowa w czystym rozpuszczalniku i w obecności elektrolitu:

$$S_0 f_0 = S \cdot f, \quad \text{skąd: } f = \frac{S_0}{S} \cdot f_0. \quad (4)$$

Przyjmując dla współczynnika aktywności nieelektrolitu w czystym rozpuszczalniku  $f_0 = 1$  i biorąc pod uwagę, że  $\sum n_i \cdot z_i^2$  jest proporcjonalne do stężenia dodanego elektrolitu, można łatwo stwierdzić, że równanie (3) D e b y e'a i M c A u l a y a jest właściwie identyczne z empirycznym równaniem S e t s c h e n o w a (1).

Równanie (3), podobnie jak równania B o r n a i D e b y e'a — H ü c k e l a, na których podstawie zostało ono wyprowadzone, ma charakter równania granicznego, od którego można oczekiwać wyników zgodnych z doświadczeniem jedynie dla roztworów rozcieńczonych. Dalsze rozwinięcie elektrostatycznej teorii wysalania, które zawdzięczamy pracom D e b y e'a<sup>8)</sup>, G r o s s a<sup>11)</sup> oraz B u t l e r a<sup>6)</sup>, prowadzi do równań niezbyt dostępnych dla sprawdzenia eksperymentalnego.

Przed kilkunastu laty jeden z nas<sup>12)</sup> oznaczył rozpuszczalność trójtlenku arsenu w roztworach chlorków i bromków amonu oraz szeregu pierwiastków z rodziny potasowców i wapniowców, przy czym stwierdził, że

niektóre z tych soli tworzą z trójtlenkiem arsenu związki w postaci krystalicznych osadów. Sole kationów jednowartościowych mają większą skłonność do tworzenia tych związków, niż dwuwartościowych. W obrębie każdego z obu typów soli związki powstają tym łatwiej, tzn. wobec tym mniejszego stężenia soli, im wyższa jest liczba atomowa tak kationu jak anionu. Tak więc chlorki Li, Na, Mg, Ca, Sr oraz  $MgBr_2$  wcale nie tworzą związków; związki z bromkami Li, Na, Ca i Sr powstają jedynie wobec roztworów stężonych ( $> 3n$ ), z chlorkami K, NH<sub>4</sub> i Ba oraz z  $BaBr_2$  (i NaJ) — już w roztworach ok. 1 norm., natomiast roztwory KBr i NH<sub>4</sub>Br (oraz KJ) tworzą kompleksowe związki z  $As_2O_3$  w stężeniach poniżej 0,1 n. Na wykresie, przedstawiającym rozpuszczalność  $As_2O_3$  jako funkcję stężenia soli powstawanie związku zaznacza się w postaci punktu załamania na krzywej rozpuszczalności.

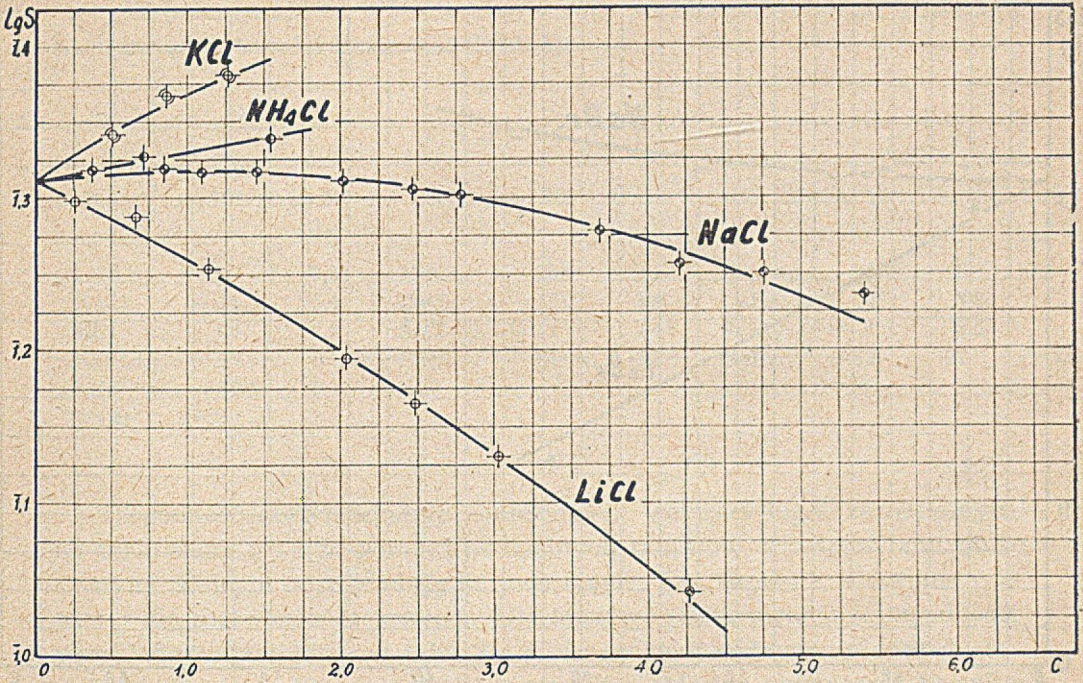
Rozpuszczając się w wodzie, trójtlenek arsenu tworzy z nią połączenie zawierające jeden atom As w cząsteczce (kwas arsenawy  $HAsO_2$  lub  $H_3AsO_3$ <sup>1)</sup> lub sześciohydrokso-arsenawy  $H_5[As(OH)_6]$ <sup>1)</sup>). Świadczą o tym pomiary kriometryczne, z których dla trójtlenku arsenu w roztworze wodnym wypada ciężar cząsteczkowy ok. 99. ( $\cong 1/2 As_2O_3$ ). W roztworze kwas arsenawy ulega dysocjacji tylko w minimalnym stopniu<sup>1)</sup>). Wpływ dodatku soli na rozpuszczalność  $As_2O_3$  może więc być uważany jako przykład wysalania nieelektrolitu, oczywiście tylko w tych przypadkach, gdy roztwór znajduje się w równowadze z samym trójtlenkiem arsenu, jako fazą stałą.

Wyniki przytoczonych badań po odpowiednim przeliczeniu przedstawiamy graficznie na rys. 1—4. Na osi odciętych oznaczamy stężenie użytych soli  $c$  w gr. równ/l, na osi rzędnych —  $\log_{10} S$  ( $S$  w molach  $HAsO_2$  na litr).

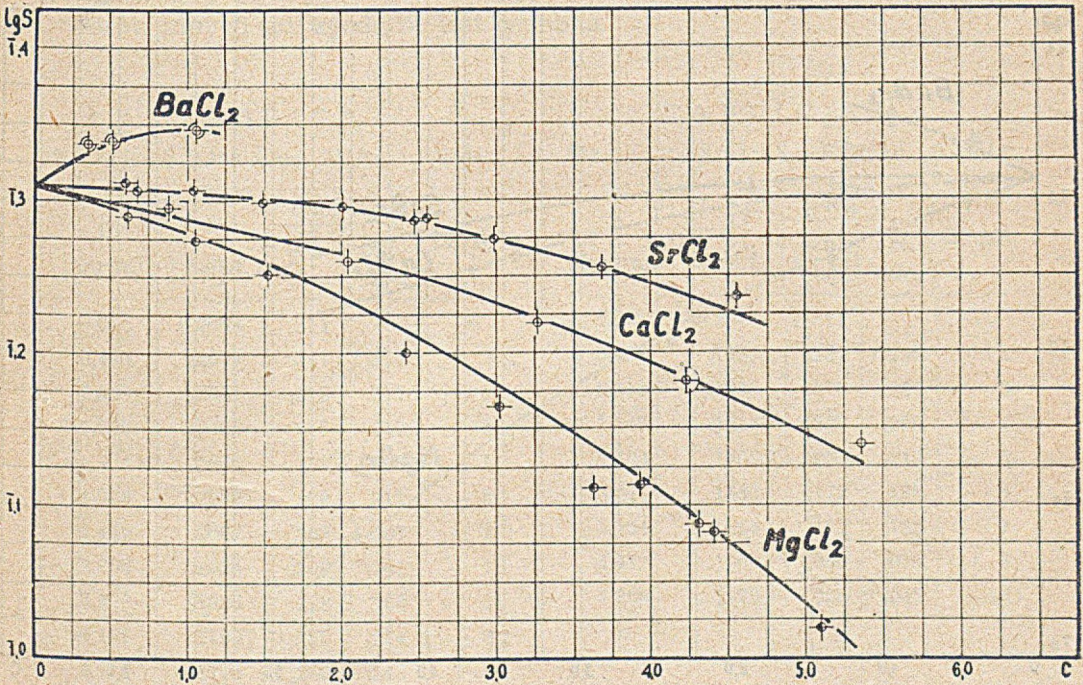
Jak widać z wykresów, prostoliniowy przebieg krzywych rozpuszczalności, wymagany przez równanie (1), zachowany jest jedynie dla roztworów dwóch soli, mianowicie  $NH_4Cl$  i  $LiBr$  (dla  $LiBr$  nawet do stężeń ponad 4  $n$ ). Roztwory pozostałych soli wykazują wyraźne, choć na ogół nieznaczne odchylenia od tego równania. Zależność  $\log S$  od stężenia  $c$  przedstawia się dla nich w postaci krzywych lekko zagiętych ku dołowi (prócz krzywej dla  $NaBr$ , wyginającej się nieznacznie ku górze). Niektóre spośród zbadanych soli w mniejszych stężeniach powodują nieznaczny wzrost rozpuszczalności  $As_2O_3$  („wsalanie“), a dopiero w roztworach bardziej stężonych rozpuszczalność ponownie maleje. Na odnośnej krzywej występuje w tych przypadkach bardzo płaskie maksimum.

Zaobserwowane odchylenia mogą być uwzględnione przez wprowadzenie do równ. (1) wyrazu dodatkowego, zawierającego stężenie soli w potęgze drugiej. Otrzymamy w ten sposób:

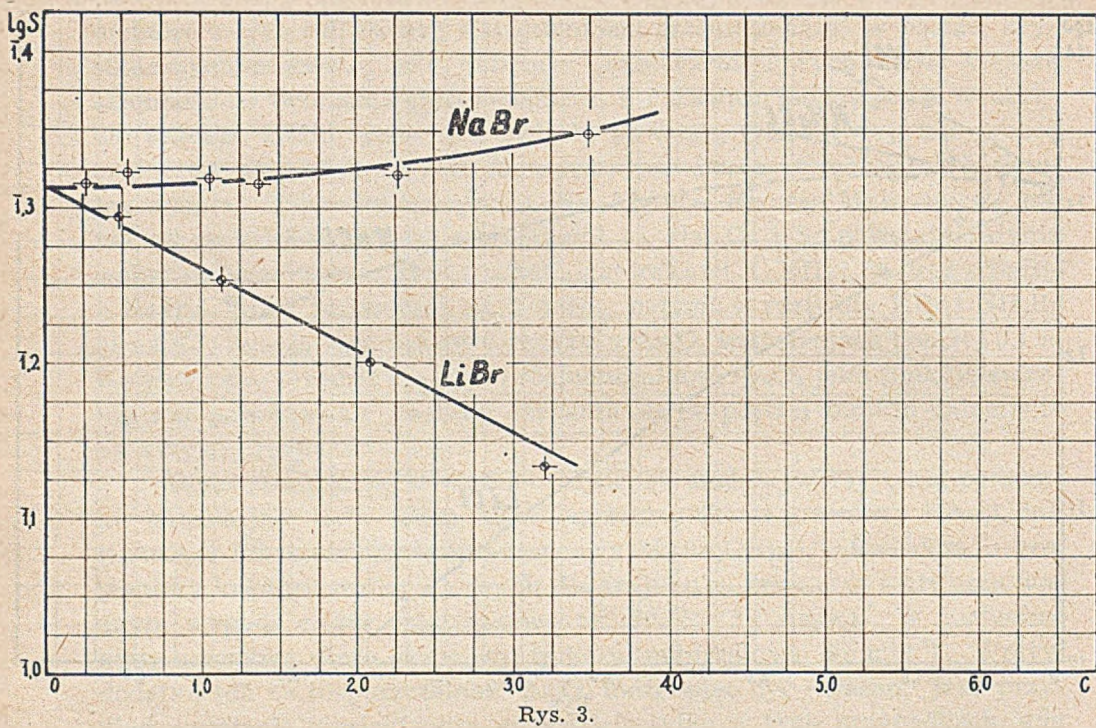
$$\log S = \log S_0 + a \cdot c - b \cdot c^2 \quad (5)$$



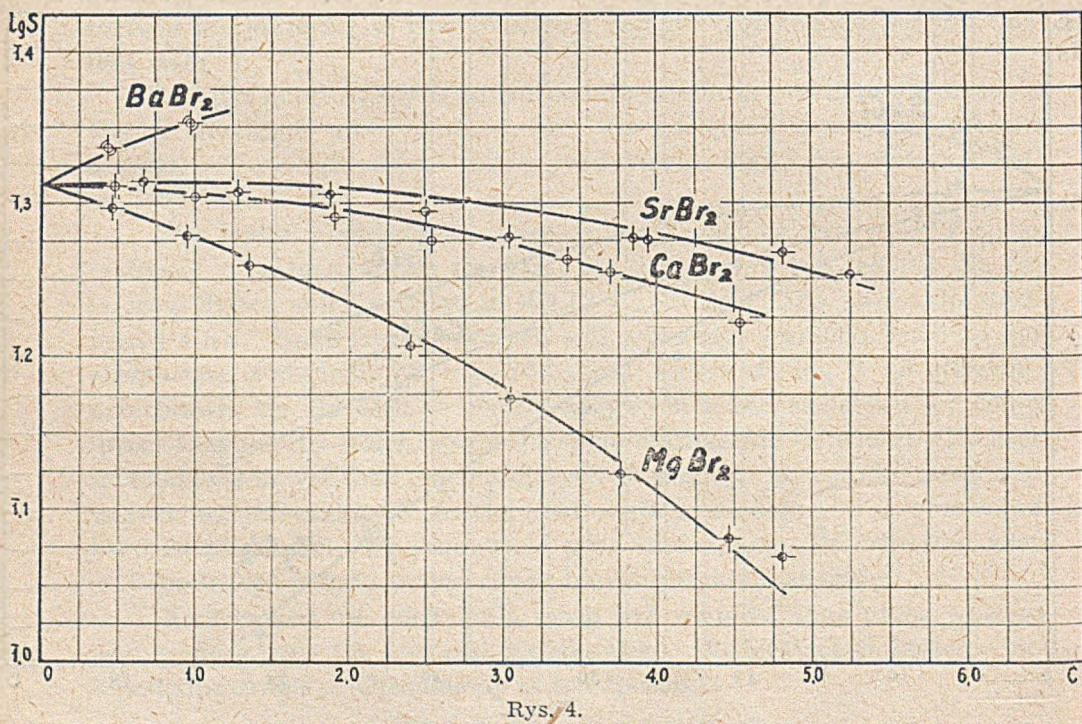
Rys. 1.



Rys. 2.



Rys. 3.



Rys. 4.

Współczynniki  $a$  i  $b$  dla roztworów poszczególnych soli posiadają następujące wartości liczbowe: (tabl. 1):

T A B L I C A 1.

Sól	$a \cdot 10^3$	$b \cdot 10^3$	Sól	$a \cdot 10^3$	$b \cdot 10^3$	Sól	$a \cdot 10^3$	$b \cdot 10^3$
LiCl	- 49	3,75	MgCl <sub>2</sub>	- 25,5	6,1	MgBr <sub>2</sub>	- 25,5	6,1
NaCl	+ 11,5	5,4	CaCl <sub>2</sub>	- 16	3,5	CaBr <sub>2</sub>	- 1	3,8
KCl	+ 68	9,2	SrCl <sub>2</sub>	+ 1	4,4	SrBr <sub>2</sub>	+ 6	3,5
NH <sub>4</sub> Cl	+ 17	0	BaCl <sub>2</sub>	+ 81	45,0	BaBr <sub>2</sub>	+63	21
LiBr	- 52,5	0						
NaBr	+ 1	-2,8						

Zgodność doświadczalnie znalezionych wartości  $\log S$ , zaznaczonych na wykresach 1—4 za pomocą oddzielnych punktów, z wartościami obliczonymi, którym odpowiadają krzywe ciągłe, jest zupełnie widoczna, i to nawet dla roztworów stężonych. Dla lepszego zilustrowania tej zgodności przykładowo podajemy w tabl. 2 i 3 szczegółowe zestawienie danych doświadczalnych z obliczonymi dla roztworów chlorku sodowego i bromku magnezowego, których stężenie sięga do 4,5 n lub nawet wyżej. Dla roztworów innych soli zgodność jest podobna.

T A B L I C A 2.

$$\text{NaCl} \cdot \log S = \log S_0 + 0,0115c - 0,0054c^2$$

$c$ (norm.)	$S$ mol/l	$\log S$		$\Delta \cdot 10^3$
		ozn. obs.	obl. calc.	
0,0	0,2048	1,311	—	—
0,466	,2073	,317	1,315	+ 2
0,839	,2081	,318	,317	+ 1
1,069	,2065	,315	,317	- 2
1,434	,2075	,317	,316	+ 1
1,998	,2038	,309	,312	- 3
2,449	,2007	,303	,307	- 4
2,768	,1995	,300	,301	- 1
3,670	,1896	,278	,280	- 2
4,198	,1799	,255	,264	- 9
4,750	,1775	,249	,243	+ 6
5,396	,1717	,235	,215	(+20)

T A B L I C A 3.

$$\text{Mg Br}_2 \cdot \log S = \log S_0 - 0,0255c - 0,0061c^2$$

$c$ (norm.)	$S$ mol/l	$\log S$		$\Delta \cdot 20^3$
		ozn. obs.	obl. calc.	
0,0	0,2048	1,311	—	—
0,457	,1983	,297	1,298	- 1
0,963	,1898	,278	,281	- 3
1,349	,1818	,259	,265	- 6
2,404	,1608	,206	,214	- 8
3,047	,1486	,172	,177	- 5
3,754	,1324	,122	,129	- 7
4,472	,1203	,080	,075	+ 5
4,808	,1170	,068	,047	(+21)

## Rozpuszczalność trójtlenku arsenu w roztworach azotanów i siarczanów sodu, potasu, amonu i magnezu.

Dane dotyczące wpływu soli na rozpuszczalność trójtlenku arsenu w wodzie uzupełniliśmy przez zbadanie rozpuszczalności  $As_2O_3$  w roztworach wyżej wymienionych soli. Pomiaru były wykonane w Laboratorium Chemicznym Wyższej Szkoły Weterynarii i Rolnictwa w Kopenhadze (Den Kgl. Veterinaer- og Lanbohojskole) podczas pobytu profesorów i studentów polskich w Danii na kursie wakacyjnym w 1946 r. Kierownikowi laboratorium, Panu Prof. N. B j e r r u m składamy na tym miejscu serdeczne podziękowanie za łaskawe umożliwienie nam wykonania pomiarów przez oddanie do naszej dyspozycji potrzebnych urządzeń i materiałów.

Użyliśmy w pracy trójtlenku arsenu firmy Merck „pro analysi“, podwójnie sublimowanego. Użyte sole były również marki Merck „pro analysi“. Rozpuszczalność oznaczano według metody, zastosowanej w pracach poprzednich<sup>12</sup>. Roztwór soli wstrząsano z nadmiarem stałego arszeniku we flaszki zamkniętych, umocowanych na wale, który obracał się wewnątrz elektrycznie ogrzewanego termostatu wodnego o temperaturze  $25^\circ \pm 0,01^\circ$ . Po osiągnięciu stanu nasycenia, co wymagało kilku dni, pozostawialiśmy flaszki w spokoju w termostacie na 24 godziny dla opadnięcia osadu, poczym za pomocą pipet zaopatrzonych w sączki szklane pobieraliśmy odważone próbki do analizy. Zawartość arszeniku oznaczaliśmy jodometrycznie. Dla oznaczania zawartości soli odparowywaliśmy odważone próbki roztworów do stałego ciężaru, po czym od znalezionej masy suchej pozostałości odejmowaliśmy oznaczoną poprzednio zawartość  $As_2O_3$ .

### W y n i k i.

Otrzymane wyniki zestawione są w tablicach 4—11. Dla przeliczenia oznaczonych bezpośrednio stężeń wagowych na objętościowe, podane w tablicach, użyliśmy danych liczbowych na gęstość roztworu soli w  $20^\circ$ , zaczerpniętych z tablic L a n d o l t a<sup>13</sup>), przeliczywszy je dla  $25^\circ$  i uwzględniwszy w postaci odpowiedniej poprawki zawartą w roztworach ilość  $As_2O_3$ .



TABLICA 4.

$$\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \log S = \log S_0 - 0,025c.$$

c (norm.)	S mol/l	log S.		$\Delta \cdot 10^3$
		ozn. obs.	obl. calc.	
0,473	0,2007	1,303	1,299	+ 4
0,951	,1902	,279	,287	- 8
1,340	,1864	,271	,277	- 6
1,873	,1845	,266	,264	+ 2
2,373	,1766	,247	,252	- 5
2,803	,1770	,248	,241	+ 7

TABLICA 5.

$$\text{NaNO}_3 \cdot \log S = \log S_0 + 0,0325c - 0,0084c^2$$

c (norm.)	S mol/l	log S.		$\Delta \cdot 10^3$
		ozn. obs.	obl. calc.	
0,379	0,2103	1,323	1,322	+ 1
0,787	,2154	,333	,331	+ 2
0,815	,2146	,332	,332	0
1,877	,2202	,343	,342	+ 1
2,148	,2196	,342	,342	0
2,514	,2204	,343	,340	+ 3
3,138	,2096	,322	,330	- 8

TABLICA 6.

$$\text{KNO}_3 \cdot \log S = \log S_0 + 0,15c - 0,1c^{1,67}$$

c (norm.)	S mol/l	log S.		$\Delta \cdot 10^3$
		ozn. obs.	obl. calc.	
0,203	0,2267	1,355	1,343	+ 12
0,433	,2372	,375	,368	+ 7
0,669	,2405	,381	,387	- 6
0,779	,2446	,389	,393	- 4
0,823	,2455	,390	,395	- 5
1,299	,2423	,384	,403	- 19
1,667	,2460	,391	,394	- 3
2,325	,2261	,354	,345	+ 9
2,662	,2129	,328	,306	(+ 22)

TABLICA 7.

$$\text{Mg/NO}_{3,2} \cdot \log S = \log S_0 + 0,095c - 0,106c^{1,67}$$

c (norm.)	S mol/l	log S.		$\Delta \cdot 10^3$
		ozn. obs.	obl. calc.	
0,196	0,2113	1,325	1,322	+ 3
0,341	,2246	,351	,325	(+ 26)
0,531	,2108	,324	,323	+ 1
0,943	,1956	,292	,302	- 10
1,303	,1802	,256	,264	- 8
1,618	,1639	,215	,218	- 3
1,790	,1595	,203	,191	+ 12
2,381	,1352	,131	,070	(+ 61)

TABLICA 8.

$$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \log S = \log S_0 + 0,2c - 0,105c^{1,33}$$

c (norm.)	S mol/l	log S.		$\Delta \cdot 10^3$
		ozn. obs.	obl. calc.	
0,286	0,2310	1,364	1,348	+ 16
1,491	,2694	,430	,430	0
2,276	,2821	,450	,452	- 2
2,438	,2793	,446	,454	- 8
3,171	,2823	,451	,456	- 5
4,113	,2930	,467	,442	(+ 25)

TABLICA 9.

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \log S = \log S_0 + 0,015c - 0,01c^2$$

c (norm.)	S mol/l	log S.		$\Delta \cdot 10^3$
		ozn. obs.	obl. calc.	
0,116	0,2031	1,308	1,313	- 5
0,424	,1995	,300	,316	- 16
0,787	,2072	,317	,317	0
1,132	,2070	,316	,315	+ 1
1,721	,2029	,307	,307	0

T A B L I C A 10.

$$K_2SO_4 \cdot \log S = \log S_0 + 0,28c - 0,235c^{1,5}$$

c (norm.)	S mol/l	log S.		$\Delta \cdot 10^3$
		ozn. obs.	obl. calc.	
0,190	0,2294	1,361	1,345	+ 16
0,255	,2303	,362	,352	+ 10
0,345	,2246	,351	,360	- 9
0,547	,2332	,368	,369	- 1
0,832	,2324	,366	,364	+ 2
0,957	,2329	,367	,359	+ 8

T A B L I C A 11.

$$MgSO_4 \cdot \log S = \log S_0 + 0,1c - 0,051c^{1,5}$$

c (norm.)	S mol/l	log. S		$\Delta \cdot 10^4$
		ozn. obs.	obl. calc.	
0,445	0,2239	1,350	1,342	+ 8
0,660	,2247	,352	,351	+ 1
1,716	,2214	,345	,357	12
2,371	,2144	,331	,333	- 2
2,849	,2096	,322	,303	+ 19
3,810	,2042	,310	,218	(+ 92)

Dane, zawarte w tablicach 4—11, przedstawione są również graficznie na rys. 5 i 6.

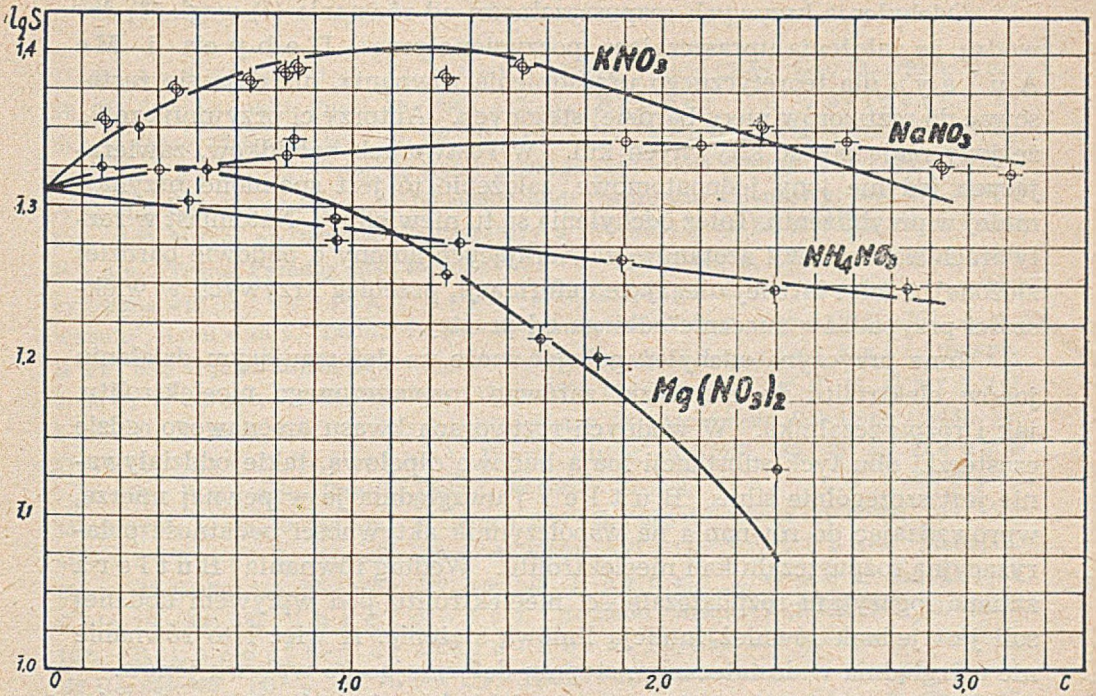
Już pierwszy rzut oka na wykresy pozwala stwierdzić, że stosunki w roztworach azotanów i siarczanów są bardziej złożone, niż w roztworach haloidków. Jedynie roztwory azotanu amonowego stosują się do równania (1) (tabl. 4). Również i dla roztworów obu soli sodowych krzywe rozpuszczalności  $As_2O_3$  przypominają swym kształtem krzywe z rys. 1—4. Przebieg ich da się przedstawić za pomocą równ. (5), jak o tym świadczą liczby obu ostatnich kolumn tablic 5 i 9. Natomiast krzywe dla  $(NH_4)_2SO_4$  oraz dla soli K i Mg mają przebieg odmienny. Pierwszą z nich wykazuje stały i początkowo nawet dość silny wzrost rozpuszczalności  $As_2O_3$  ze wzrostem stężenia soli. Pozostałe są silnie wygięte ku dołowi, szczególnie w obszarze mniejszych stężeń, gdzie występuje na nich wyraźnie zaznaczone maksimum; w dalszym swym przebiegu zbliżają się one do linii prostych.

#### D y s k u s j a w y n i k ó w.

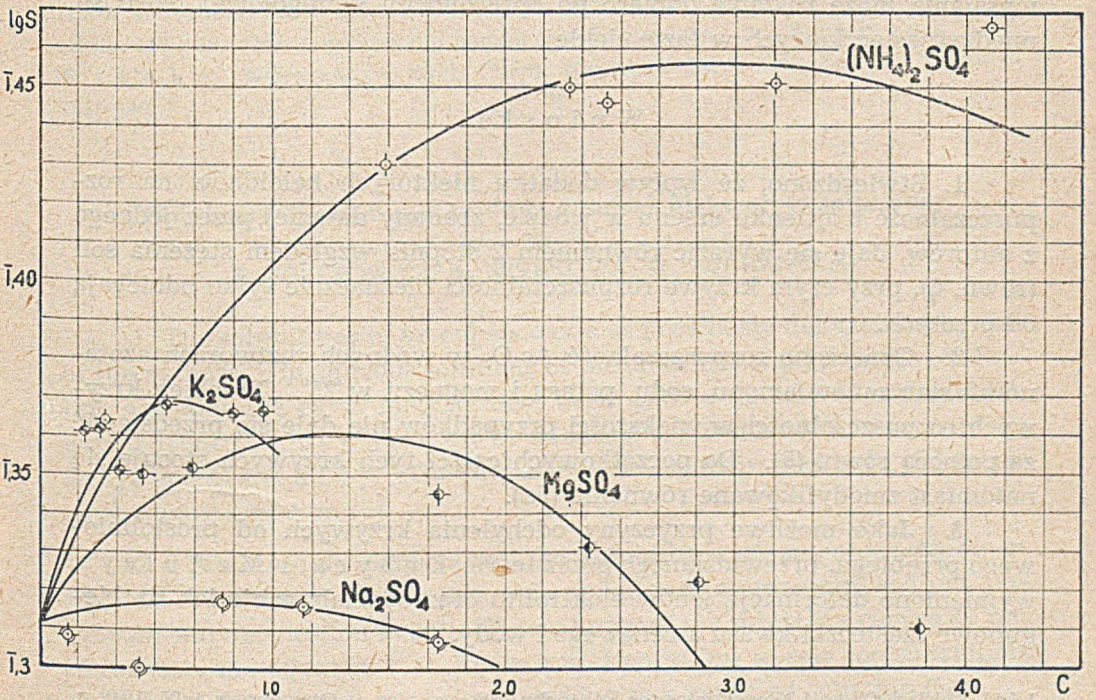
Za pomocą równania (5) przy odpowiednim doborze stałych a i b można odtworzyć co najwyżej początkową część krzywych rozpuszczalności. Nieco lepsze wyniki otrzymuje się, jeśli w ostatnim wyrazie tego równania zastąpić wykładnik 2, z jakim występuje stężenie soli, przez  $n < 2$

$$\log S = \log S_0 + a \cdot c - b \cdot c^n \quad (5a)$$

Wyniki obliczeń, wykonanych na podstawie tego równania, umieszczone w przedostatnich kolumnach tablic 6, 7, 8, 10 i 11, zgadzają się dość dobrze z danymi doświadczalnymi, aż do stężeń soli 2—2,5 norm. Wartości liczbowe stałych a, b i n, użyte w obliczeniach, umieszczone są w nagłówkach odpowiednich tablic. Dla bardziej stężonych roztworów soli krzywe, obliczone według równania (5a), przebiegają znacznie niżej od krzywych doświadczalnych.



Rys. 5.



Rys 6..

Odchylenia krzywych rozpuszczalności od równania (1) wzgl. (3) dowodzą, że założenia upraszczające, poczynione przez D e b y e'a i M c A u l a y'a dla teoretycznego uzasadnienia równania, nie dają się zastosować do roztworów nieco bardziej stężonych. Autorzy ci przyjmują m. i., że jony mają postać sztywnych kul. W roztworach haloidków, zawierających jedynie jony jednoatomowe, założenie to jest spełnione przynajmniej w przybliżeniu. Toteż odchylenia są tu niewielkie. Natomiast w roztworach siarczanów i azotanów, zawierających aniony o budowie bardziej złożonej, a więc łatwiej ulegające deformacji, przebieg krzywych w większości przypadków znacznie odbiega od prostej.

Inna przyczyna odchyłeń polegać może na deformującym działaniu jonów elektrolitu na cząsteczki zarówno rozpuszczonego nieelektrolitu, jak i rozpuszczalnika. W wodnych roztworach kwasu arsenawego, gdzie cząsteczki obu tych substancji mają budowę dipolową, takie oddziaływanie jest szczególnie silne. B u t l e r<sup>3)</sup> uwzględnia je w pewnej mierze, wprowadzając do równania na współczynnik aktywności podatność polaryzacyjną rozpuszczalnika i nieelektrolitu. Według równania B u t l e r a zmiana logarytmu rozpuszczalności nieelektrolitu pod wpływem dodanej soli jest jednak również funkcją liniową stężenia. A więc i to równanie nie uwzględnia w dostatecznym stopniu deformującego wpływu jonów.

Ostatecznie stwierdzić trzeba, że dokładne ujęcie liczbowe zjawiska wysalania może nastąpić dopiero po opracowaniu szczegółowej teorii sił międzycząsteczkowych w fazie ciekłej.

### W n i o s k i.

1. Stwierdzono, że wpływ dodatku niektórych haloidków na rozpuszczalność trójtlenku arsenu w wodzie, zbadany dawniej przez jednego z autorów, daje się wyrazić równaniem 2 stopnia względem stężenia soli (równ. 5), przy czym krzywe rozpuszczalności nieznacznie tylko odbiegają od prostych.

2. Oznaczono rozpuszczalność  $As_2O_3$  w wodnych roztworach azotanów i siarczanów amonu, sodu, potasu i magnezu w 25°. Przebieg krzywych rozpuszczalności w większości przypadków nie daje się przedstawić za pomocą równ. (5). Do początkowych części tych krzywych stosuje się natomiast zmodyfikowane równanie (5a).

3. Jako możliwe przyczyny odchylenia krzywych od prostoliniowego przebiegu, przewidzianego przez teorię D e b y e'a i M c A u l a y'a, wymieniono deformację jonów elektrolitu oraz oddziaływanie ich na biegunowe cząsteczki kwasu arsenawego i wody.

## PRZYPISY

- 1) E. Anderson i L. G. Story, Journ. Amer. Chem. Soc. 45, (1923), 1102; H. Biltz, Z. phys. Chem. 19 (1896), 422; L. Bruner i S. Tołłoczka, Z. anorg. Chem. 37 (1903), 455; W. A. Roth i O. Schwartz, Ber. 59, B (1926), 238; J. Zawidzki, Ber. 36 (1903), 1429 in.; cytowane według J. W. Mellor, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, tom IX (1947), 97 — 102. 2) Por. np. zestawienie literatury w artykule J. O. M. Bockris i H. Egan, Trans. Faraday Soc. 44 (1948) 151. 3) M. Born, Z. Physik 1 (1920), 45. cytowane wg. Bockris i Egan, przypis 2. 4) H. Brintzinger, cytowane u H. Rémy, Lehdbuch der anorganischen Chemie, tom I (1943), 571. J. A. Butler, J. phys. Chem. 33 (1929), 1015 cytowane wg Bockris i Egan, przypis 2. 6) P. Debye, Z. physik. Chem. 130, (1927), 56; cytowane wg H. S. Harned i B. B. Owen, The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions (1943), 54. 7) P. Debye i E. Hückel, Physik. Ztschr. 24 (1923), 185. 8) P. Debye i J. McAulay, Physik. Ztschr. 26 (1925), 23, wg. Harned i Owen, jak przypis 6, str. 52. 9) H. v. Euler, Z. physik. Chem. 31 (1899), 360. 10) Geffcken, Z. physik. Chem. 49 (1904), 257. 11) P. Gross, Monatsh. Chem. 53 (1929), 445; 55 (1930), 287; według Harned i Owen, jak przypis 6, str. 19. 12) E. Józefowicz, Roczniki Chem. 15 (1931), 460; 17 (1937) 169. 13) Landolt - Börstein - Roth, Physikalisch-chemische Tabellen, Eg IIa, 254—56, 14) T. M. Lowry, Trans. Faraday Soc. 1 (1905) 197; 15) Philip, Journ. Chem. Soc. 91 (1907), 711. 16) V. Rothmund, Z. physik. Chem. 33 (1900), 401, Chem. Zentr. 1901 II, 83. 17) M. Setschenow, Z. physik. Chem. 4 (1889), 117. 18) Nieopublikowane pomiary kriometryczne. A. Szaynok i T. Witek, wykonane w Zakł. Chem. Nieorg. Politechniki Łódzkiej w latach 1947—49.

## Solubility of arsenious oxide in aqueous elektrolyte solutions.

by

E. JÓZEFOWICZ, S. WITEKOWA, W. ŻUBRAŃSKA

1. The solubilities of arsenious oxide as previously determined by one of the authors<sup>12)</sup>, in aqueous solutions of the chlorides and bromides of alkaline and alkaline earth metals, have been said to deviate to a negligible extent from Setschenow's equation (1), deduced theoretically by Debye and McAulay. The solubilities can be expressed with the empirical square equation (5).

2. The authors determined the solubilities of arsenious oxide in aqueous solutions of the nitrates and sulphates of ammonium, sodium, potassium and magnesium at 25°. The majority of the solubility curves do not conform to the equation (5). Their initial parts (up to salt concentrations of about 2—2,5 normal) can be expressed with a modified equation (5a).

3. Deformation of ions in solution and interaction of ions with molecules of arsenious acid and of water are suggested as the probable cause of deviations of the solubility curves from linearity.

The authors wish to express their thanks to Professor N. J. B j e r r u m, Director of the Chemical Laboratory of the Royal Veterinary College, Copenhagen, for having enabled them to conduct the experimental part of this investigation in his laboratory during a visit of Polish professors and students to Denmark in the summer of 1946.

Institute of Inorganic Chemistry Polytechnic Highschool, Łódź.

**REAKCJA BENZYDYNOWA WODOROTLENKÓW i TLENKÓW  
ŻELAZOWYCH <sup>1)</sup>**

A. KRAUSE, A. ŚWIDA i A. HERMANNÓWNA

Zbadano reakcję benzydynową metodą kroplową na sączkach Schleichera i Schüllla N. 589 w obecności związków żelaza dwu i trójwartościowego oraz organicznych katalizatorów.

Glénard pierwszy zajął się reakcją benzydynową związków żelaza<sup>2)</sup>. Badał on mianowicie wody mineralne i stwierdził, że odznaczają się one pewnymi własnościami podobnymi do własności fermentów katalazy i peroksydazy. Rozkładają one bowiem wodę utlenioną, a z benzydyną dają wyraźnie zniebieszczenie, przenosząc na nią peroksydatywnie tlen z wody utlenionej. Aktywność związków żelaza, zawartych w tych wodach, przypisywano jonom żelaza dwu lub trójwartościowego.

W pracy niniejszej wykazujemy, że również w warunkach wykluczających obecność jonów żelaza można z dodatnim wynikiem przeprowadzić reakcję benzydynową. Pierwsze nasze doświadczenia zostały oparte na ortowodorotlenku żelazowym, który w badaniach nad peroksydatywnym utlenieniem kwasu mrówkowego wodą utlenioną okazał się wybitnym katalizatorem<sup>3)</sup>. Wodorotlenek ten w roztworach obojętnych lub słabo kwaśnych jest—praktycznie biorąc—niezdysocjowany. Po uzyskaniu pozytywnych wyników, rozciągnięto dalsze badania nad reakcją benzydynową z poli-ortowodorotlenkiem żelazowym, izo-ortowodorotlenkiem żelazowym, poli-izo-ortowodorotlenkiem żelazowym,  $\alpha$ -wodorotlenkiem żelazowym, getytem,  $\gamma$ -wodorotlenkiem żelazowym, z żelazinem żelazowym i z  $\gamma$ -tlenkiem żelazowym. W celach porównawczych wykonano także doświadczenia ze związkami jonowymi żelaza, a mianowicie z  $\text{FeSO}_4$  i  $\text{FeCl}_3$ , a poza tym z organicznymi katalizatorami reakcji benzydynowej—mianowicie z krwią i z sokiem ziemniaczanym.

W przekonaniu, że reakcja benzydynowa jest wywoływana nie tylko obecnością jonów żelaza, utwierdziły nas dalsze prace, dokonane nad tlenkami i wodorotlenkami innych metali, a wreszcie nad samymi metalami i ich stopami.<sup>4)</sup>

Wszystkie preparaty, jakich użyto do badań, były pro analysi Merck'a, zależało nam bowiem na jak najdokładniejszym wykluczeniu

zanieczyszczeń. Nie można było również przeprowadzać reakcji benzydynamowej w probówkach ani też w sposób kroplowy na zwykłej bibule filtracyjnej, ponieważ okazała się ona peroksydatywnie czynną, mianowicie utleniała benzydynę do błękitu. To też stosowano do badań sączki ilościowe firmy Schleicher & Schüll nr 589 z białą przepaską, które nie wykazały własności peroksydatywnych.

### WYKONANIE REAKCJI BENZYDOWEJ.

Jako katolizatory użyte były do doświadczeń:

- 1) ortowodorotlenek żelazowy (ciemno brunatny), przygotowany:
  - a) przez działanie wolnym od pirydyny amoniakiem na roztwór  $\text{FeCl}_3$  w temperaturze pokojowej,<sup>8)</sup>
  - b) przez zadanie roztworu  $\text{FeSO}_4$  węglanem sodowym i utlenienie osadu roztworem wody utlenionej,<sup>9)</sup>
- 2) poli-ortowodorotlenek żelazowy nieco (jaśniejszy od powyższego), otrzymany przez dodanie do wrzącego ługu sodowego roztworu azotanu żelazowego i gotowanie całości w 1n. NaOH przez 3 minuty<sup>7)</sup>
- 3) izo-ortowodorotlenek żelazowy (ceglasty) uzyskany przez działanie wodą utlenioną na roztwór  $\text{FeSO}_4$  i zadanie strąconego żółtego osadu amoniakiem wolnym od pirydyny,<sup>8)</sup>
- 4) poli-izo-ortowodorotlenek żelazowy (ciemnoceglasty) otrzymany przez gotowanie izo-ortowodorotlenku w 1 n NaOH przez 3 minuty.<sup>8)</sup>

Wodorotlenki 1—4 są rentgenograficznie bezpostaciowe.

- 5)  $\gamma$ -wodorotlenek żelazowy (pomarańczowy, rentgenograficznie krystaliczny), wytwarzany przez utlenienie na powietrzu wodorotlenku żelazowego strąconego w  $\text{pH} < 5,2$ ;<sup>10)</sup>
- 6) żelazin żelazawy (czarny, rentgenograficznie krystaliczny, sztuczny magnetyt), przygotowany z  $\gamma$ -wodorotlenku żelazowego i wodorotlenku żelazowego we wrzącym roztworze amoniakalnym,<sup>11)</sup>
- 7)  $\gamma$ -tlenek żelazowy (brązowy, rentgenograficznie krystaliczny, silnie ferromagnetyczny), otrzymany z suchego  $\gamma$ -wodorotlenku po trzygodzinnym lekkim prażeniu na łaźni piaskowej w temperaturze 260—300°C.<sup>12)</sup>
- 8)  $\alpha$ -tlenek żelazowy (romboedryczno-heksagonalny) powstały przez silne prażenie regularnego  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,
- 9)  $\alpha\text{-FeOOH}$  (żółty) i getyt ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$ )<sub>n</sub> (żółty) powstający na skutek starzenia się gelu ortowodorotlenku żelazowego (a) w 1 n NaOH w 20°C.<sup>13)</sup>



Początkowo naśladowano sposób podany przez A. Simon'a<sup>13)</sup> i poślugiwano się alkoholowym roztworem benzydyny i wody utlenionej, zawierającym w 110 cm<sup>3</sup> 0,5% alkoholowego roztworu benzydyny i 10 cm<sup>3</sup> 0,1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Do 100 cm<sup>3</sup> tego zasadniczego roztworu zakwaszonego kwasem octowym lub zalkalizowanego wodorotlenkiem sodowym dodawano w różnych ilościach suchego lub wilgotnego orto-wodorotlenku żelazowego. Gdy jednak próby zawodziły, próbowano używać zamiast roztworu benzydyny mieszaniny jej kryształków z orto-wodorotlenkiem żelazowym, rozcieranej na wilgotno w moździerz agatowym. Tak przygotowaną masę przenoszono do 100 cm<sup>3</sup> wody zawierającej 10 cm<sup>3</sup> 0,1 — 3,0% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Występowało przy tym silne zbrunatnienie roztworu, a po wierzchu pływała sino-popielata plama, maskująca mogący się wytworzyć błękit benzydymowy. To też zaniechano reakcji próbówkowej, a opracowano nowy sposób przeprowadzania reakcji benzydymowej metodą kroplową. Polegała ona na rozcieraniu poszczególnych preparatów w moździerz z krystaliczną benzydymą, dodawaniu do uzyskanego proszku kilku kropli wody destylowanej i na przenoszeniu uzyskanej w ten sposób papki na sączki ilościowe firmy Schleicher & Schüll nr 589 z białą przepaską. Papkę tę z kolei zadawano na sączkach kroplą roztworu środowiskowego oraz kroplą 6% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Roztworem środowiskowym był kwas octowy, stosowany w stężeniach od 0,001 n. do 12 n. oraz 96%-owy i wodorotlenek sodowy 0,001 n — 0,1 n. Przeprowadzano także reakcję w środowisku obojętnym, zadając mieszaninę preparatu i benzydymy odrazu dwiema kroplami wody utlenionej. Dzięki włoskowatości bibuły, naokoło umieszczonej na niej substancji tworzyła się wilgotna plama, rozszerzająca się coraz bardziej ku krawędziom sączka. Po chwili można było zauważyć wysuwającą się z pod badanej substancji barwną otoczkę, która w przypadku bardzo wyraźnej reakcji benzydymowej rozlewała się dalej po sączku, w przeciwnym zaś razie pozostawała wąskim paseczkiem przy samej substancji. Wyniki badań własności peroksydatywnych powyższych preparatów żelaza przedstawione są w tablicy I.

Orto-wodorotlenek żelazowy, otrzymany sposobem (a) daje najczęściej otoczkę niebieską po dodaniu 1—2 kropli 0,01 n — 4 n CH<sub>3</sub>COOH. Bardziej stężony kwas, mianowicie 6 n zmienia miejscami barwę niebieską ku żółto-zielonej, a 12 n powoduje zupełny jej zanik. Orto-wodorotlenek otrzymany metodą (b) daje niebieską otoczkę w środowisku 0,1 n do 6 n kwasu octowego. Przy użyciu 0,001 n CH<sub>3</sub>COOH otoczką jest zielono-brunatna, a przy użyciu 12 n żółto-zielona.

Dokonano również badań z ortowodorotlenkiem pół-suchym, suchym i zestarzałym wskutek trzymania pod wodą przez 30 dni, których wyniki zestawione są w tablicy II.

## T A B L I

Reakcja benzydynowa wodorotlenków i tlenków żelaza, chlorku

PREPARAT	Ś r o d o w i s k o				
	K w a s o c t o w y				
	96% <sub>o</sub>	12 n	10 n	8 n	6 n
Ortowodorotlenek żelazowy (a)	jasno zielona	jasno zielona	zielona	ciemno zielona	niebiesko zielona
Ortowodorotlenek żelazowy (b)	żółta	żółto zielona	jasno zielona	ciemno zielona	niebieska
Poli-orto-wodorotlenek żelazowy	zielono niebieska	niebieska	niebieska	niebieska	niebieska
Izo-ortowodorotlenek żelazowy	—	—	—	—	—
Poli-izo-orto-wodorotlenek żelazowy	—	—	—	—	—
Żelazyn żelazawy	zielono niebieska	niebieska	niebieska	niebieska	niebieska
γ - wodorotlenek żelazowy	ślady zielonej	ślady zielonej	ślady zielonej	ślady zielonej	—
γ - tlenek żelazowy	jasno niebieska	niebieska	niebieska	niebieska	niebieska
α - FeOOH i getyl (α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub>	—	—	—	—	—
α - tlenek żelazowy wyprażony	ślady zielonej	—	—	—	—
FeCl <sub>3</sub>	zielono niebieska	zielono niebieska	zielono niebieska	zielono brunatna	zielono brunatna
FeSO <sub>4</sub>	—	niebiesko zielona	niebiesko zielona	—	—
Sok z ziemniaków	niebieska	niebieska	niebieska	niebieska	niebieska
Krew	zielono niebieska	niebieska	niebieska	niebieska	niebieska

OBJAŚNIENIE: Podane zabarwienia określają barwę otoczek tworzących. Stężenia kwasu i ługu są w rzeczywistości

## C A I

żelazowego, siarczanu żelazawego soku z ziemniaków i krwi

r e a k c j i							
K w a s o c t o w y				Obojętne	Ł u g s o d o w y		
4 n	1 n	0,1 n	0,001 n		0,001 n	0,01 n	0,1 n
niebieska	niebieska	niebieska	zielona	brunatno zielona	brunatna	—	—
niebieska	niebieska	niebieska	zielono brunatna	brunatna	—	—	—
niebieska	niebieska	niebieska	niebieska	zielono brunatna	—	—	—
—	niebieska	niebieska	brunatna	lekko brunatna	—	—	—
—	niebieska	niebieska	zielono brunatna	brunatna	—	—	—
niebieska	niebieska	niebieska	niebieska	niebieska	niebieska	zielono niebieska	—
—	—	—	—	—	—	—	—
niebieska	niebieska	niebieska	ciemno zielona	zielono brunatna	brunatna	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
zielono brunatna	brunatna	brunatna	brunatna	brunatna	brunatna	brunatna	brunatna
—	niebiesko brunatna	brunatna	brunatna	brunatna	niebieska	niebiesko brunatna	brunatna
niebieska	niebieska	niebieska	niebieska	ślady niebiesk.	ślady niebiesk.	—	—
niebieska	niebieska	niebieska	niebieska	niebieska	zielono niebieska	brunatna	ślady brunatn.

się na sączkach, gdy zachodzi reakcja benzydynowa. Brak reakcji oznaczono —. mniejsze o połowę z powodu dodawanej H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

T A B L I C A II.

Reakcja benzydynowa ortowodorotlenku żelazowego w stanie wilgotnym, pół-suchym, suchym i zestarzałym pod wodą.

Stan ortowodorotlenku żelazowego:	Ś r o d o w i s k o		
	Obojętne	0,001 n CH <sub>3</sub> COOH	0,005 n CH <sub>3</sub> COOH
wilgotny (świeży) a	brunatna	zielona	niebieska
wilgotny (świeży) b	zielona	niebieska	niebieska
wilgotny (zestarzały pod wodą przez 30 dni) a	zielona	niebieska	niebieska
pół-suchy a	brunatna	zielona	niebieska
pół-suchy b	zielona	zielona	niebieska
suchy (świeży) a	brunatna	zielona	zielona
suchy (świeży) b	brunatna	zielona	niebieska
suchy (miesięczny) a	—	—	—
suchy (kilkudniowy) a	brunatna	brunatna	zielona

Objaśnienie: Liter a i b użyto dla odróżnienia poszczególnych prób tego samego gatunku.  
Podane zabarwienia określają barwę otoczek tworzących się w czasie reakcji benzydynowej na sączkach.

Z tablicy tej widać, że najlepsze wyniki daje ortowodorotlenek żelazowy świeżo przyrządzony. Z czasem jego aktywność maleje. Pół-suchy działa jeszcze dobrze, nieco gorzej świeżo wysuszony. Natomiast długo przechowywany w stanie suchym daje wyniki bardzo mierne, jakkolwiek pozostaje rentgenograficznie bezpostaciowy. Odwrotnie zestarzały w stanie wilgotnym pod wodą nie traci swych aktywnych właściwości, a nawet nieco je wzmacnia, gdyż zamienia się w poli-orto-wodorotlenek żelazowy, który odznacza się większą aktywnością wobec wody utlenionej i w stosunku do zdolności wiązania srebra.<sup>14)</sup>

Poli-orto-wodorotlenek żelaza daje pozytywne wyniki z benzydynam w środowisku 0,001 n — 12 n CH<sub>3</sub>COOH. Izo-ortowodorotlenek żelazowy daje wyraźną reakcję benzydynową dopiero w obecności 0,1 n kwasu octowego. Poli-izo-ortowodorotlenek zachowuje się podobnie jak izo-ortowodorotlenek. W środowisku obojętnym i alkalicznym powyższe wodorotlenki zachowują się wobec benzydyny biernie. Co do związków organicznych wywołujących reakcję benzydynową, to krew rozlewa obficie niebieską otoczkę w układach kwaśnych, obojętnych i lekko alkalicznych (0,001 n NaOH), przy czym pasta na sączku bieleje. Podobnie w zakwaszonych układach zjawia się niebieska otoczka przy próbach z sokiem ziemniaczanym, zawierającym ferment peroksydazę, ślady zaś niebieskiej w niezakwaszonym.

Z tablicy I. wynika wyraźnie, że zasięg sfery niebieskiej otoczki u wodorotlenków żelazowych, rozpatrywanych w niniejszej pracy, jest znacznie szczuplejszy niż u obu organicznych katalizatorów, jednakże analogiczny. Natomiast całkiem inne wyniki dają  $\text{FeSO}_4$  i  $\text{FeCl}_3$ , gdzie spotykamy otoczki zielone lub brunatne. Żelazin żelazawy daje z benzydyną takie same wyniki, jak krew, a ponieważ błękit benzydynowy tworzy się tu również w środowisku obojętnym, przeto można wnioskować, że nie jony  $\text{Fe}^{2+}$  ewentualnie obecne w układzie zakwaszonym, ale sam związek niejonowy jest bezpośrednim czynnikiem w reakcji benzydynowej. Tę aktywność niezjonizowanego związku podkreślają jeszcze dobitniej doświadczenia z ferro-magnetycznym  $\gamma$ -tlenkiem żelazowym. Bo oto gdy sam  $\gamma$ -wodorotlenek żelazowy, zawierający ślady żelaza dwuwartościowego (0,1 — 0,2%  $\text{FeO}$ ) nie daje wcale niebieskiej otoczki a zaledwie ślady zielonej przy bardziej stężonym kwasie octowym (poczynając od 8 n  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), to powstały po lekkim prażeniu  $\gamma$ - $\text{FeOOH}$  według metody E.H. Merwin'a i E. Posnjaka<sup>12)</sup> ferromagnetyczny  $\gamma$ -tlenek daje wyraźnie niebieską otoczkę analogiczną do otoczki wywołanej przez poliortowodorotlenek żelazowy. Silniej prażony traci znowu tę aktywność, gdyż przechodzi w nieczynny  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Jeżeli ślad reakcji benzydynowej pojawia się w bardziej stężonym kwasie octowym, to nie należy tego kłaść na karb samego  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , lecz na znakomą rozpuszczalność tegoż tlenku w stężonym kwasie. Podobnie jak  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mogą się jednak też zachowywać biernie pewne wodorotlenki żelazowe i wodziany. Dowodem tego jest żółty  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$  i żółty getyt ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )<sub>n</sub> pod warunkiem, że nie zawierają domieszek orto-wodorotlenku żelazowego. Obydwie żółte substancje powstają wskutek starzenia się orto-wodorotlenku żelazowego w 1 n  $\text{NaOH}$  w temp. 20°C.

Należy wspomnieć, że reakcja benzydynowa  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i żelazinu żelazowego była już badana przez O. Baudisch'a.<sup>15)</sup> choć wyniki jej nie były pewne z powodu nieodpowiedniej metody doświadczalnej.

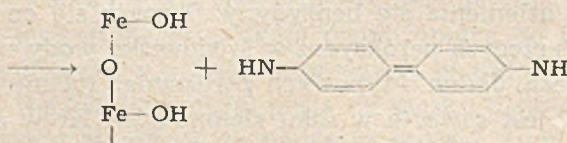
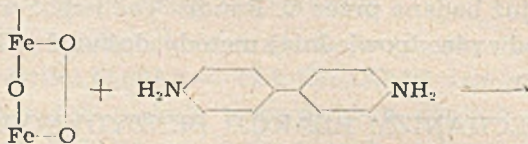
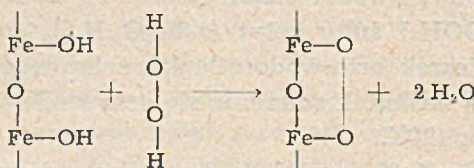
### MECHANIZM REAKCJI BENZYDYNOWEJ.

Błękit benzydynowy, wytwarzający się w reakcji benzydynowej jest produktem utlenienia się benzydyny. Tworzy się on pod wpływem roślinnych i zwierzęcych peroksydaz w środowisku wody utlenionej i niezbyt silnego kwasu. Jedną z typowych peroksydaz roślinnych, wywołujących tę reakcję, jest zawarta w soku ziemniaków. Krew swoją własność peroksydatywną zawdzięcza heminom, w których jądrem katalizatora jest zawarte w nich żelazo trójwartościowe. Oprócz enzymów organicznych własności katalitycznego utleniania benzydyny posiadają także

związki nieorganiczne, np. metale i ich stopy, a także tlenki i wodorotlenki metali, w szczególności żelaza, o czym przekonano się w niniejszej pracy. Spełniają ona zatem rolę jakby nieorganicznych peroksydaz. Sama woda utleniona nie wystarcza bowiem do utlenienia benzydyny w temperaturze umiarkowanej (20—37°C). Konieczne jest w tym celu zwiększenie jej potencjału tlenowego i co za tym idzie — spotęgowanie jej własności utleniających, czego właśnie dokonuje katalizator peroksydatywny. Niebieski barwnik, tworzący się na skutek utlenienia (odwodorowania) benzydyny, jest według Schlenka<sup>16)</sup> po części związkiem chinoidowym wraz z dwoma równoważnikami jednozasadowego kwasu (2 HX).

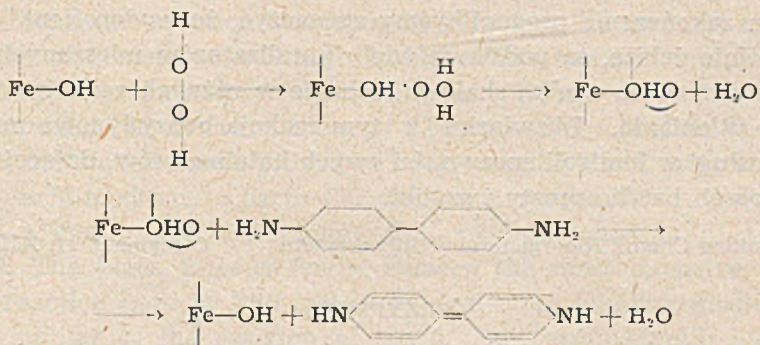


Ortowodorotlenek żelazowy posiada grupy OH z czynnymi atomami wodoru, które są siedliskiem własności redukcyjno-oksydacyjnych całego wodorotlenku. Pod wpływem wody utlenionej wodorotlenek ten, jak i inne wodorotlenki żelaza, (a także tlenki) przechodzi w nadtlenek,<sup>17)</sup> który, jako bardzo nietrwały, oddaje tlen benzydynie. Zachodzi zatem odwodorowanie (utlenienie) benzydyny, a nadtlenek zamienia się znowu w wodorotlenek żelaza wg reakcji:

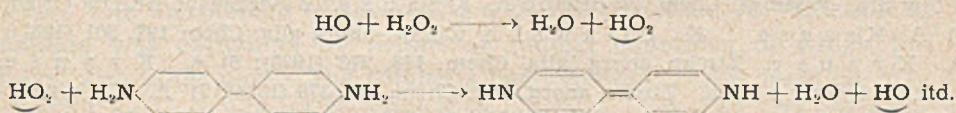


Według nowego poglądu na katalityczny rozkład wody utlenionej reakcję tę można również dobrze przedstawić przy pomocy równań rodni-

kowych,<sup>18)</sup> przy czym czynna grupa OH wodorotlenku żelazowego wywołuje swoistą orientację w strukturze cząsteczki wody utlenionej



W powyższych wzorach rodnik HO, spełnia dominującą rolę w peroksydatywnym utlenianiu benzydyny. Reakcję tę można też ująć wprost za pomocą łatwego równania rodnikowego w sposób następujący:



Pozytywne działanie tlenków jak  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  i  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  w reakcji benzydynowej tłumaczy się prawdopodobnie tym, że związki te, które są ferromagnetyczne, należy uważać za fazy przejściowe; mają one po części strukturę rodnikową.<sup>19)</sup> Należy przyjąć, że również w tym przypadku powstają niestabilne nadtlenki lub rodniki takie jak  $\text{HO}_2$ , spełniające rolę ogniwa pośredniczącego w reakcji benzydynowej. W ten sposób powstaje łańcuch reakcji katalitycznej.

Działanie pozytywne jonów żelazawych i żelazowych w reakcji benzydynowej należy sprowadzić do podobnego mechanizmu reakcji, jak wyżej, gdyż roztwory wodne soli żelazawych i żelazowych są zawsze zhydrolizowane, wobec czego powstają cząsteczki soli zasadowych obdarzone czynnymi grupami OH.<sup>20)</sup> W przypadku soli żelazawych należy się jeszcze liczyć z ich działaniem indukcyjnym i z tzw. impulsem wstępnym, gdy jon żelazawy, pobierający w nadmiarze tlen, przekazuje go po części na odwodorowujący się substrat.

W roku 1939 ogłosił O. Glemser<sup>21)</sup> pracę na temat reakcji benzydynowej pewnych wodorotlenków i tlenków żelaza, przy czym słusznie podkreślił, że wobec pozytywnego ich działania w tej reakcji, reakcja benzydynowa nie może być stosowana w sposób jednoznaczny do wykrywania śladów krwi na różnych przedmiotach. Niektóre nasze wyniki,

zgodne zresztą z podanymi przez O. Glemsera, były ogłoszone już w roku 1938.<sup>22)</sup> O Glemser prawdopodobnie przeoczył te fakty, nie podając zresztą w swej pracy sposobu wykonania doświadczeń.

Na zakończenie pragnęlibyśmy zaznaczyć, że wodorotlenki metali, a szczególnie żelaza, są podstawą wielu katalizatorów mieszanych, obecnie stosowanych na wielką skalę w technice w różnych reakcjach katalizacyjnego utleniania. W związku z tym reakcja benzydynowa może dać wielkie usługi w kontroli sprawności owych katalizatorów, dającej się badać w sposób bardzo prosty i szybki.

Poznań, Zakład Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu

Otrzymano 11. XII. 1949 r.

#### PRZYPISY

- 1) Por. poprzednie komunikaty: A. Krause, *Wszechświat* Nr 1, 5 (1950). A. Krause, K. Appelt i St. Kottkowski, *Przemysł Chem.* Nr 7, 351 (1949); 2) R. Glénard, „*Sur les propriétés physicochimiques des eaux de Vichy*“, Paryż (1911). 3) A. Krause i M. Gawrychowa, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 70, 439 (1937); 4) A. Krause, Ł. Bukowski i A. Hermannówna, *Przemysł Chem.* (w druku); A. Krause, *Wszechświat* Nr 1, 5 (1950). 5) A. Krause i K. Piławski, *Ztschr. anorg. allg. Chem.* 197, 301 (1931); A. Krause, *Ztschr. anorg. allg. Chem.* 148, 273 (1925); 6) A. Krause i L. Skorupska, *Ztschr. anorg. allg. Chem.* 216, 379 (1934); 7) A. Krause i M. Ciokówna, *Ztschr. anorg. allg. Chem.* 204, 23 (1932); 8) A. Krause i I. Garbaczówna, *Ztschr. anorg. allg. Chem.* 211, 296 (1933); 9) A. Krause i D. Kaniowska, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 69, 1982 (1936) oraz 8) 10) A. Krause, *Ztschr. anorg. allg. Chem.* 174, 147 (1928); 11) A. Krause i J. Tułeckie, *Ztschr. anorg. allg. Chem.* 213, 299 (1933); 12) E. Posnjak i H. E. Merwin, *Amer. Journ. Sci.* 47, 311 (1919); 13) A. Simon i Th. Reetz, *Ztschr. anorg. allg. Chem.* 194, 89 (1930); 14) A. Krause i A. Lewandowski, *Ztschr. anorg. allg. Chem.* 239, 305 (1938); 15) O. Baudisch i L. A. Welo, *Chemical Rev.* 15, 1 (1934); 16) W. Schlenk, *Lieb. Ann.* 363, 313 (1908); 17) A. Krause i współpracownicy, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 72, 161 (1939); G. M. Schwaab, *Handb. d. Katalyse, III Biokatalyse*, Wiedeń (1941); 18) A. Krause, *Przegląd Chem.* Nr 5—6, 129 (1948); 19) A. Krause, K. Appelt i St. Kottkowski, *Przemysł Chem.* Nr 7, 351 (1949); 20) A. Krause, *Roczn. Chem.* 19, 365 (1939) oraz 22); 21) O. Glemser, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 72, 1613 (1939); 22) A. Krause, Z. Alaszewska i Z. Jankowski, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 71, 1039 (1938).

### The benzidine reaction of ferric oxides and hydroxides.

by

A. KRAUZE, A. ŚWIDA, A. HERMANNÓWNA

Investigations were made with X-ray amorphous ferric hydroxides; with orthoferric hydroxide, poli-orthoferric hydroxide, iso-orthoferric hydroxide poli-iso-ortho-ferric hydroxide and X-ray crystalline iron

compounds such as:  $\alpha$ -FeOOH and goethite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>,  $\gamma$ -ferric hydroxide, ferrous ferrite,  $\gamma$ -ferric oxide,  $\alpha$ -ferric oxide, and also with FeSO<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>, and for comparison — with the juice of potatoes and with blood. The benzidine reaction was made by means of the spot test method on the filters of Schleicher & Schüll Nr. 589 (white band) in the presence of 6% hydrogen peroxide and in the medium of 0,001 n — 96% CH<sub>3</sub>COOH, in neutral medium or in the medium of 0,001 n — 0,1 n NaOH. The iron compounds mentioned above proved to be good catalysts of the benzidine reaction in acid medium, in particular orthoferric hydroxide.  $\gamma$ -FeOOH gave only a slight (greenish- coloured) benzidine reaction in  $> 8$  n CH<sub>3</sub>COOH. The black ferrous ferrite showed the most intensive (blue) benzidine reaction both in acid and in neutral or in alkaline medium in a manner similar to the reaction of blood. The ferromagnetic  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was not so active but also showed distinctly, in acid medium. These compounds play the rôle of inorganic peroxydase because their activity is similar to that of the ferment peroxydase or the hemines of blood.  $\alpha$ -FeOOH and goethite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub> O<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>n</sub> were indifferent as also was  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The mechanism of the reaction of the peroxidative oxidation of benzidine was explained by means of radical equations in which the catalyst also takes part. The catalysts participating in this reaction may be looked upon as radical transitory phases (e.g.  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). The greater part of them (ferric hydroxides) posses in their molecules active hydrogen atoms, present in active OH-groups, bound with non-ionic iron. The activity of the solutions of ferric and ferrous salts is caused by their hydrolysis. Ferrous salts act inductively in the benzidine reaction and are distinguished by the so-called initial impulse.



## O DZIAŁANIU TLENOCYJANKU WĘGLA NA WĘGLOWODORY NIENASYCONE.

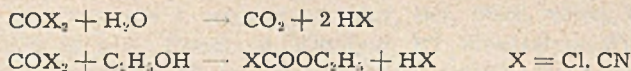
ROMAN MAŁACHOWSKI i LUDWIK JURKIEWICZ

Badania objęte niniejszą publikacją były wykonane w latach 1938—1940 w Zakładzie Chemii Organicznej Uniwersytetu J. K. we Lwowie i miały stanowić przedmiot rozprawy doktorskiej mgra Ludwika Jurkiewicza\*).

W obecnej swej formie praca została przygotowana do druku na podstawie szczęśliwie ocalałych notatek laboratoryjnych L. Jurkiewicza. Z notatek, w których znajdują się tylko pewne fragmentaryczne sformułowania, nie można było dokładnie odtworzyć poglądu autorów na badane przemiany. Niniejsze opracowanie części teoretycznej (przez Z. Jerzmanowską) zawiera uzupełnienia, uwzględniające postępy chemii organicznej ostatniego dziesięciolecia.

R. Małachowski i L. Jurkiewicz otrzymali po raz pierwszy w 1935 r.<sup>1)</sup> nieznaną dotąd prosty związek alifatyczny — dwunitryl kwasu mezoksalowego,  $\text{CO}(\text{CN})_2$ , tlenocyjanek węgla. Podobieństwo strukturalne do fosgenu pozwalało wnosić, że tlenocyjanek węgla będzie związkiem czynnym chemicznie, dającym szereg interesujących przemian.

R. Małachowski i L. Jurkiewicz stwierdzili już poprzednio, że tlenocyjanek węgla reaguje z wodą i alkoholem etylowym, podobnie jak fosgen, jednak znacznie gwałtowniej, co świadczy o większej jego czynności chemicznej, a więc większej jeszcze przydatności do syntez chemicznych.



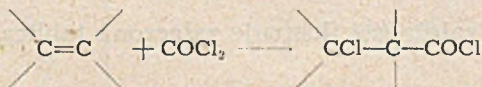
Pewne podobieństwo tlenocyjanku węgla do fosgenu stwierdzili również R. Małachowski i J. Wąsowska<sup>2)</sup> badając reakcję tlenocyjanku węgla z aminami alifatycznymi, aromatycznymi i heterocyklowymi różnych rzędów.

Podobieństwo tlenocyjanku węgla do fosgenu zaznacza się tylko w niektórych przemianach. Wstępne próby wykazały, że tlenocyjanek węgla z szeregiem związków organicznych reaguje w sposób odmienny od fosgenu — stwierdzono również skomplikowany przebieg badanych reakcji.

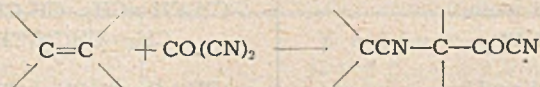
\*) Mgr Ludwik Jurkiewicz, st. asystent Zakładu Chemii Organicznej Uniwersytetu J. K. we Lwowie, zmarł na gruźlicę 22. XII. 1945 r.

Praca niniejsza zajmuje się reakcją tlenocyjanku węgla z węglowodorami alifatycznymi i alicyklowymi z jednym podwójnym wiązaniem.

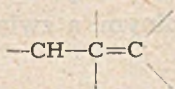
Dane literatury, dotyczące reakcji fosgenu z węglowodorami olefinowymi są bardzo nieliczne, a niekiedy niepewne i sprzeczne (3, 4, 5, 6, 7, 8). Wszystkie prace wykazują jednak zgodnie, że o ile reakcja zachodzi, to nie przebiega łatwo i wymaga użycia katalizatora, czy to światła słonecznego, czy katalizatorów typu chlorku glinu, chlorku żelaza itp.; np. fosgen nie reaguje z pinenem w nieobecności katalizatora. Mimo niektórych sprzecznych danych można dojść do wniosku, że w pewnych warunkach fosgen reaguje z węglowodorami nienasyconymi. Wynik przemiany sprowadza się do przyłączenia cząsteczki fosgenu do podwójnego wiązania.



Jako produkt reakcji otrzymuje się chlorek  $\beta$  chlorowcokwasu. Spodziewając się analogicznego przebiegu reakcji, oraz uwzględniając większą czynność chemiczną tlenocyjanku węgla, można było oczekiwać łatwiejszego przebiegu przemiany oraz powstania cyjanku  $\beta$  cyjanokwasu.

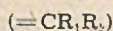


Przewidywania te jednak nie potwierdziły się — tlenocyjanek węgla reaguje wprawdzie z wieloma węglowodorami nienasyconymi — odmiennie jednak niż fosgen, zarówno pod względem gwałtowności reakcji jak i jej wyniku. Sposób reagowania tlenocyjanku węgla zależy od budowy użytego olefinu i reakcja zachodzi tylko z węglowodorami nienasyconymi o pewnych określonych cechach budowy. Koniecznym warunkiem jest obecność w cząsteczce węglowodoru przynajmniej jednego wodoru w położeniu allilowym.

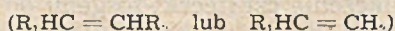


Pozostałe wartościowości w układzie nienasyconym mogą być wysyczone dowolnie wodorami lub rodnikami alkilowymi.

Węglowodory reagujące z tlenocyjankiem, a zatem spełniające wymieniony warunek, reagują z niejednakową szybkością. Szybkość reakcji oceniana była na podstawie czasu ustawiania gwałtownej reakcji, zachodzącej po zadaniu mieszaniny reakcyjnej wodą, a świadczącej o obecności nieprzereagowanego  $\text{CO}(\text{CN})_2$ . O szybkości reakcji decydują również wpływy konstytucyjne: reakcja przebiega szybko z węglowodorami, w których atomy węgla podwójnie związane są czwartorzędowe. ,



przebieg jej jest powolny, gdy węgle podwójnie związane są uwodornione.



Stwierdzone zależności ilustruje załączona tablica:

Tablica 1 — Table 1

Przebieg reakcji The course of reaction.	Węglowódor Hydrocarbon
Reakcja nie zachodzi The reaction does not take place	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}=\text{CH}_2$ , $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$
Reakcja zachodzi wolno The reaction is slow	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ , $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
Reakcja zachodzi szybko The reaction is rapid	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$ , $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ , $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ , d-pinen

Odmienne niż w przypadku fosgenu, reakcja tlenocyjanku węgla z węglowodorami nienasyconymi nie wymaga katalizatora, lecz zachodzi łatwo już w temperaturze pokojowej, przez proste zmieszanie substratów, często ze znacznym efektem cieplnym. Przy tym, co jest szczególnie ciekawe, reakcji towarzyszy zabarwienie, które po dojściu przemiany do końca, znika. Jako produkty reakcji powstają gęste oleje, względnie substancje stałe o niskiej temp. topnienia.

Wpływ budowy węglowodoru wyraża się nie tylko w szybkości reakcji, lecz także w efekcie cieplnym, a zwłaszcza rodzaju zabarwienia — skala efektów jest rozległa.

Rodzaj zabarwienia, występującego po zmieszaniu tlenocyjanku węgla z węglowodoremi nienasyconymi jest własnością konstytucyjną, zależną od rodzaju podstawników w układzie nienasyconym węglowodoru. Zabarwienie pojawia się w czasie reakcji wówczas, gdy przynajmniej jeden

z atomów węgla podwójnie związanych jest nieuwodorowany, lub gdy każdy z nich związany jest z jednym atomem wodoru. Jeżeli natomiast w cząsteczce węglowodoru występuje układ  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ , to zabarwienie nie występuje wcale lub jest bardzo słabe.

Obecność ugrupowania  $=\text{CR}_1\text{R}_2$  wywołuje zabarwienie pomarańczowo-czerwone, ugrupowanie  $=\text{CHR}$ , zabarwienie zielone.

Powyższe zależności ilustrują tablice 2 i 3.

Tablica 2 — Table 2

Barwa Colour	Układ nienasycony Type of double bond
Brak barwy No colour	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$
Zielono-żółta Yellow-green	$\text{RCH}=\text{CHR}$
Pomarańczowo-czerwona Orange-red	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{R}_1 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CHR} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$

Tablica 3 — Table 3

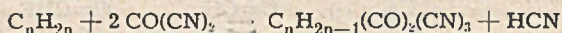
Barwa Colour	Węglowodór Hydrocarbon
Brak zabarwienia lub tylko bardzo nieznaczne No colour	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ $(\text{CH}_2)_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$
Zielono-żółta Yellow-green	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ *)
Pomarańczowo-czerwona Orange-red	$(\text{CH}_3)_2=\text{CHCH}_3$ $(\text{CH}_3)_3\text{C}=\text{CH}_2$ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ *)
Czerwona Red	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$

\*) Węglowodory te były otrzymane w ramach prac magisterskich przez H. Kaczynównę i St. Kocanównę.

Ponieważ zarówno sam fakt reagowania węglowodoru nienasyconego z tlenocyjankiem węgla, jak również rodzaj występującego zabarwienia jest własnością konstytucyjną, więc reakcja ta może mieć znaczenie jako nowy środek badania budowy związków nienasyconych.

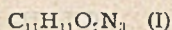
Omówione dotąd zależności ustalone były dla wyżej wymienionych węglowodorów na podstawie prób wstępnych, często jakościowych, natomiast dokładnie zbadano działanie tlenocyjanku węgla na dwa węglowodory: czterometyloetylen i cykloheksen; ustalono budowę tworzących się produktów i wyświetlono mechanizm reakcji. Wybór tych dwóch węglowodorów jako obiektów pierwszych doświadczeń podyktowany był symetrią ich budowy. Z uwagi bowiem na spodziewane przyłączenie się tlenocyjanku węgla do podwójnego wiązania węglowodoru (analogia z fosgenem) symetryczna budowa pozwalała oczekiwać prostszego przebiegu reakcji, wyłączona była bowiem wtedy możliwość powstania izomerów, wynikająca z różnego sposobu przyłączania elementów tlenocyjanku węgla do podwójnego wiązania.

W obydwu przypadkach reakcja przebiega według równania:

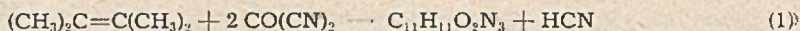


Reakcja tlenocyjanku węgla z czterometyloetylenem zachodzi z wydzielaniem ciepła w temp. 70—80°. Występujące początkowo czerwone zabarwienie znika w miarę postępu reakcji i wydzielania się białego krystalicznego osadu (I).

Produkt (I) powstaje z dobrą wydajnością, po krystalizacji z ligroiny topnieje w 140—142° i ma skład:



Sumaryczny bilans przemiany można przedstawić równaniem:



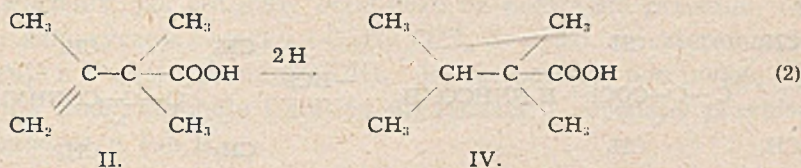
Celem oznaczenia budowy związku I badano jego zachowanie względem różnych odczynników. W pracy niniejszej opisane jest działanie wody, alkoholu etylowego i aniliny.

W wyniku hydrolizy przeprowadzonej w temp. 20° wyodrębniono dwie substancje powstające w mniej więcej równocząsteczkowych ilościach: związek bezazotowy  $C_7H_{12}O_2$  (II) o t. t. 24—25° oraz związek azotowy  $C_8H_{11}ON$  (III), ciekły, o temp. wrzenia 51—53°/10,5 mm.

Stwierdzono jednak, że w podwyższonej temperaturze (50°) wydajność kwasu II wzrasta na niekorzyść wydajności związku azotowego III.

Substancja II posiada charakter kwasowy i jest związkiem nienasyconym, gdyż odbarwia roztwór bromu i nadmanganianu potasu, a w procesie redukcji katalitycznej (Pt) przyłącza dwa atomy wodoru.

Produkt uwodornienia okazał się kwasem dwumetyloizopropenyllooctowym, natomiast związek II został zidentyfikowany jako kwas dwumetyloizopropenyllooctowy.



Identyczność związku II z kwasem dwumetyloizopropenyllooctowym oraz związku IV z kwasem dwuhydrodwumetyloizopropenyllooctowym wykazano, stwierdzając zgodność własności fizycznych obu par tych preparatów, oraz szeregu niżej wymienionych pochodnych, przygotowanych według literatury<sup>9)</sup> 10).

Tablica 4

L. p.	S u b s t a n c j a	Temp. topn.
1	II. . . . .	24,5 — 25,5 <sup>o</sup>
2	Kwas dwumetyloizopropenyllooctowy . . . . .	24,5 — 25,5 <sup>o</sup>
3	Chlorek związku II . . . . .	t. w. 69—70,5 <sup>o</sup> , 50 mm.
4	Chlorek kwasu dwumetyloizopropenyllooctowego . . . . .	t. w. 68,5—70 <sup>o</sup> , 50 mm.
5	Amid związku II . . . . .	111 — 113 <sup>o</sup>
6	Amid kwasu dwumetyloizopropenyllooctowego . . . . .	111 — 113 <sup>o</sup>
7	IV . . . . .	40 — 47 <sup>o</sup>
8	Kwas dwumetyloizopropenyllooctowy . . . . .	40 — 47 <sup>o</sup>
9	Amid związku IV . . . . .	129 — 131 <sup>o</sup>
10	Amid kwasu dwumetyloizopropenyllooctowego . . . . .	131 — 132 <sup>o</sup>

Mieszanki odpowiadających sobie par preparatów nie wykazywały depresji temperatury topnienia.

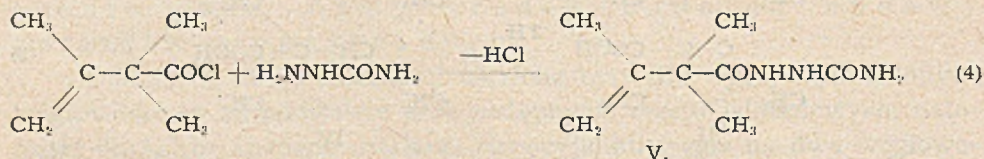
O wiele trudniejszym zagadnieniem okazało się wyświetlenie budowy związku III tj. azotowego fragmentu hydrolizy substancji I. Po szeregu bezowocnych prób problem ten rozwiązano przez dokładne zbadanie, z jednej strony działania octanu semikarbazydu na substancję III, a z drugiej wolnego semikarbazydu na chlorek kwasu dwumetyloizopropenyllooctowego.

Stwierdzono, że produkt III reaguje z octanem semikarbazydu z wydzielaniem cyjanowodoru i utworzeniem substancji o składzie  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ , i temp. topn. 180—181<sup>o</sup>.

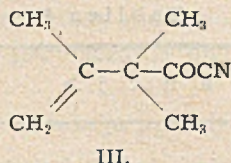
Bilans przemiany przedstawia równanie:



Substancja ta okazała się identyczna z produktem (V), który otrzymano, działając wolnym semikarbazydem na chlorek kwasu dwumetyloizopropenylooctowego.



Przebieg powyższej syntezy wskazuje, że związek V jest dwumetyloizopropenyloacetylosemikarbazydem. Natomiast związek III, jak wynika to z jego składu elementarnego oraz reakcji z octanem semikarbazydu, jest najprawdopodobniej nitylem kwasu dwumetyloizopropenylopyrogronowego.



Potwierdzeniem podanej budowy jest fakt, że związek III daje szczególnie łatwo z wodnym amoniakiem amid kwasu dwumetyloizopropenylooctowego (t. t. 111—113°\*).

Celem dalszego scharakteryzowania związku I badano jeszcze jego reakcje z alkoholem etylowym i aniliną.

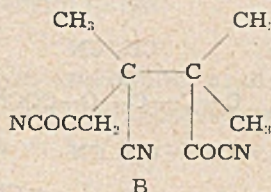
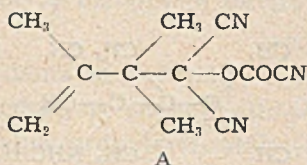
W wyniku działania alkoholu etylowego na związek I otrzymano trudną do rozdzielenia mieszaninę produktów ciekłych, z której dały się wyodrębnić dwie frakcje. Na podstawie temp. wrzenia, refrakcji i analizy, frakcję wrzącą w temp. 114—115° rozpoznano jako cyjanomrówczan etylowy. Frakcję wrzącą w temp. 158—160° uznano za mieszaninę nitylu kwasu dwumetyloizopropenylopyrogronowego (III) i estru etylowego kwasu dwumetyloizopropenylooctowego z przewagą nitylu.

Przez działanie aniliny na związek I otrzymano również mieszaninę, z której wyodrębniono dwa związki stałe. Jeden z nich o temp. topn. 235—236° można było uważać\*\*) za dwufenylomocznik, a drugi o temp. topn. 62—64° za anlid kwasu dwumetyloizopropenylooctowego<sup>b)</sup>.

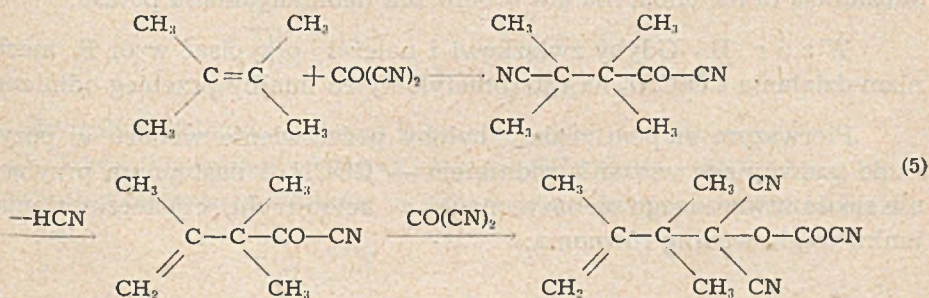
\* Opis odpowiedniego doświadczenia nie może być przytoczony z powodu zaginięcia potrzebnego fragmentu notatek.

\*\*\*) Jak wynika z notatek L. Jurkiewicza, ostateczna identyfikacja oparta na bezpośrednim porównaniu i oznaczeniu temp. topn. w mieszaninie nie została dołączona.

Przechodząc do rozważań budowy związku I, należy stwierdzić, że reakcja tlenocyjanku węgla z czterometylenem ma przebieg złożony i nie stanowi prostego przyłączenia się elementów tlenocyjanku węgla do podwójnego wiązania, jak możnaby oczekiwać na podstawie przemian fosgenu. Wzór sumaryczny związku I  $C_{11}H_{11}O_2N_3$  dowodzi, że czterometyloetylen reaguje z 2 cząsteczkami  $CO(CN)_2$ . Biorąc ponadto pod uwagę wyniki działania wody, alkoholu i aniliny na związek I, możnaby przypisać mu wzór budowy A lub B.



W z ó r A. Wzór A pozwala wytłumaczyć powstanie związku I, jako produktu trzech kolejnych przemian: przyłączenia jednej cząsteczki tlenocyjanku węgla do wiązania etylenowege, odszczepienia się cząsteczki cyjanowodoru i wreszcie przyłączenia drugiej cząsteczki  $CO(CN)_2$  do wiązania  $C=O$



Kolejność odłączenia się cząsteczki cyjanowodoru i przyłączenia się drugiej cząsteczki  $CO(CN)_2$  może być odwrotna.

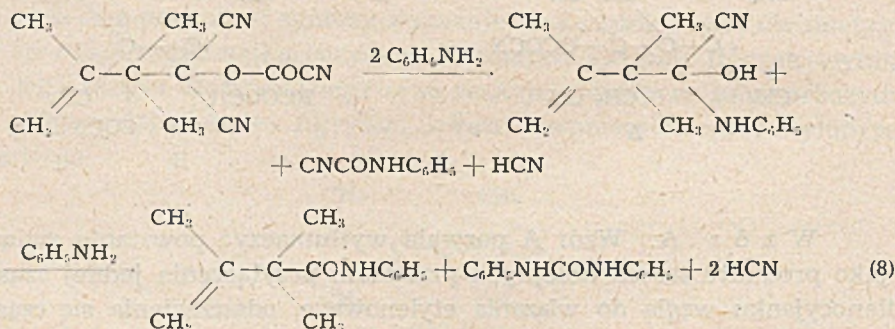
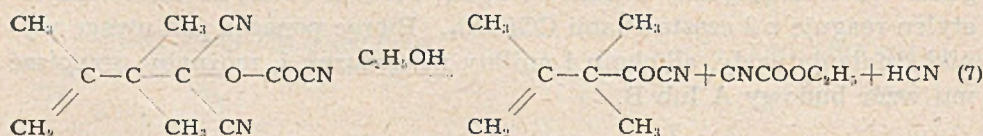
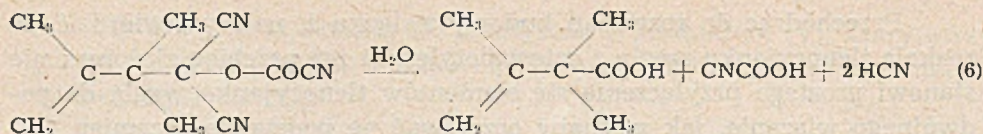
Na korzyść wzoru A przemawia szereg faktów:

1. Podany wyżej schemat przyłączenia się  $CO(CN)_2$  do grupy CO jest analogiczny do dimeryzacji cyjanków ketono-kwasów<sup>11)</sup>.

2. Reakcja czterometyloetyleny z  $CO(CN)_2$  przebiega z wydzielaniem cyjanowodoru, jak wymaga tego równanie (1), str. 209.

3) Wzór A tłumaczy w sposób nie budzący zastrzeżeń wyniki działania wody, alkoholu i aniliny na związek I:

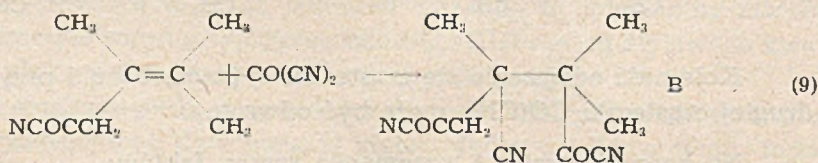




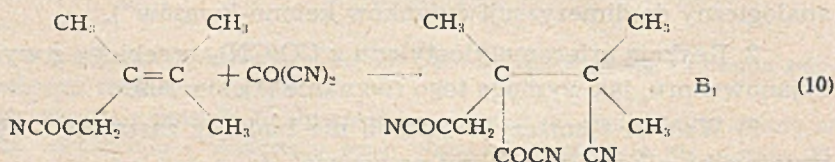
Wzoru A nie można jednak pogodzić z nasyconym charakterem związku I, substancja ta nie odbarwia ani bromu, ani nadmanganianu potasu.

W z ó r B. Gdyby związkowi I należało przypisać wzór B, mechanizm działania  $\text{CO}(\text{CN})_2$  na czterometyloetylen miałby przebieg odmienny:

Pierwszym etapem reakcji byłoby podstawienie wodoru w pozycji  $\alpha$  do podwójnego wiązania rodnikiem —  $\text{COCN}$ , a następnym przyłączenie się do utworzonego nienasyconego  $\alpha$  ketonitrylu, cząsteczki tlenocyanjanku węgla według równania:



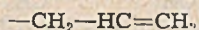
względnie



Powyższy mechanizm tłumaczy bierność tlenocyjanku węgla względem węglowodorów nienasyconych, nie mających wodoru w  $\alpha$  położeniu. Jest również w zgodzie ze stwierdzonym wydzieleniem cyjanowodoru w toku reakcji czterometyloetyleny z  $\text{CO}(\text{CN})_2$ .

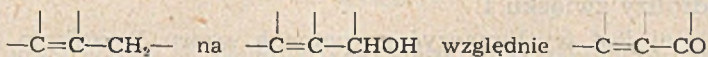
Wzór B jest w zgodzie z nasyconym charakterem związku I, nie pozwala tylko wytłumaczyć przemian związku I bez przyjęcia pewnych nie mających analogii założeń.

Przyjęty mechanizm reakcji zyskuje ważne potwierdzenie w świetle najnowszych badań nad związkami zawierającymi układ:

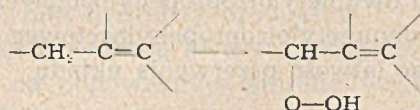


Badania te dowiodły, że w układzie tym szczególnie czynnym jest atom wodoru w pozycji allilowej ( $\alpha$ ). Dla przykładu przytoczyć można chlorowanie propylenu, atakującego pozycję  $\alpha$  bez naruszenia wiązania etylenowego <sup>12)</sup>.

Do tegoż typu zaliczyć można bromowanie w  $\alpha$  położeniu, za pomocą bromoimidu bursztynowego metodą Zieglera <sup>13)</sup>, jak również utlenianie układu

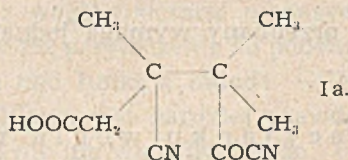


za pomocą dwutlenku selenu <sup>14)</sup>. Wreszcie powstawanie wodoronadtlenków w procesie autooksydacji <sup>15)</sup>.

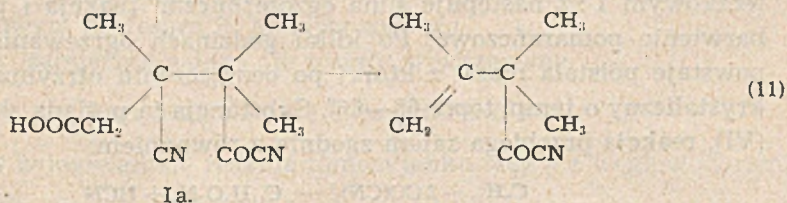


Hydroliza związku o wzorze B przebiegałaby w 3 etapach.

1. Hydroliza układu  $\text{CH}_2\text{COCN}$  na  $\text{CH}_2\text{COOH} + \text{HCN}$  (analogia do hydrolizy chlorobezwodników kwasów) dająca związek przejściowy Ia.

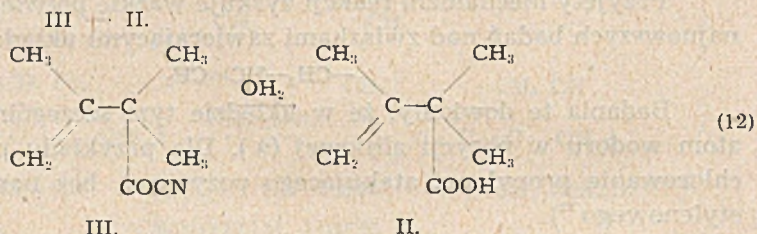


2. Odszczepienie się cyjanowodoru, połączone z utratą dwutlenku węgla i utworzeniem się cyjanku III



Wydzielenie się cyjanowodoru można uzasadnić analogią kwasu Ia do  $\alpha$ -chlorowcokwasów. Przemiana taka nie byłaby możliwa dla związku o wzorze B<sub>1</sub> posiadającego grupę CN w pozycji  $\gamma$  i z tego względu wzór ten należy uznać za nieprawdopodobny. Przyjęcie dekarboksylacji jest zgodne z doświadczalnie stwierdzonym wydzielaniem się CO<sub>2</sub>.

3. Hydroliza układu -COCN w nitrilu III do grupy COOH z wydzielaniem cyjanowodoru. Produktem tej przemiany jest kwas II.



Za wskazaną kolejnością przemian przemawia fakt, że wydajność ketonitrylu III maleje, a kwasu II rośnie w miarę podwyższania temperatury hydrolizy związku I.

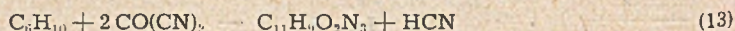
Trudniej jest wytłumaczyć za pomocą wzoru B reakcję związku I z alkoholem etylowym i aniliną. Powstanie związków takich, jak cyjanomrówczanu etylu, nitrilu kwasu dwumetyloizopropenylopyrogronowego III oraz estru kwasu dwumetyloizopropenylooctowego, dwufenylomocznika i anilidu kwasu dwumetyloizopropenylooctowego, można jedynie wytłumaczyć, zakładając łatwość przerwania układu:



Możliwość takiej przemiany wymaga jednak doświadczalnego udowodnienia.

#### Działanie tlenocyjanku węgla na cykloheksen.

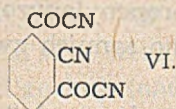
Reakcja tlenocyjanku węgla z cykloheksenem przebiega podobnie, jak z czterometyloetylenem. Po zmieszaniu substratów, w stosunku cząsteczkowym 1 : 2 następuje silna egzotermiczna reakcja i pojawia się zabarwienie pomarańczowe. Po kilku godzinach ogrzewania w temp. 60° powstaje półstała masa, z której po oczyszczeniu otrzymuje się produkt krystaliczny o temp. topn. 65—66°. Substancja ta posiada skład C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (VI), reakcja przebiega zatem zgodnie z równaniem:



Związek VI ulega rozpadowi pod działaniem wody z wydzieleniem cyjanowodoru i dwutlenku węgla. Jako główny produkt tej reakcji wyodrębniono substancję ciekłą o składzie  $C_7H_{10}O_2$  i t. w. 123—125°. Substancję tę zidentyfikowano z kwasem  $\Delta$ -2 cykloheksenokarboksylowym na podstawie zgodności temp. topn. jej amиду z amidem oryginalnego preparatu kwasu  $\Delta$ -2 cykloheksenokarboksylowego<sup>16)</sup>). Oba preparaty oddzielnie oraz po zmieszaniu topiły się w temp. 139—140,5°.

Ponieważ ustalenie położenia podwójnego wiązania w związku VI było szczególnie ważne, porównane zostały własności fizyczne amidu tego kwasu ze specjalnie przygotowanym amidem kwasu  $\Delta$ -1 cykloheksenokarboksylowego. Mieszanka preparatów dawała znaczną depresję.

Opierając się na otrzymanych wynikach, można przedstawić budowę produktu reakcji tlenocyjanku węgla z cykloheksenem analogicznie, jak w przypadku czterometyloetylenu, za pomocą wzoru:



W myśl wzoru VI reakcja polegałaby na podstawieniu reszty COCN w miejsce wodoru przy węglu  $\alpha$  oraz na przyłączeniu cząsteczki tlenocyjanku węgla do podwójnego wiązania.

Zestawiając wyniki hydrolizy produktów I i VI, stwierdzić można, że w obu przypadkach powstają kwasy karboksylowe  $\beta$ ,  $\gamma$  nienasycone. Działanie  $CO(CN)_2$  na odpowiednio dobrane węglowodory nienasycone stanowi zatem nową dwustopniową syntezę kwasów nienasyconych.

Mechanizm reakcji tlenocyjanku węgla z węglowodorami nienasyconymi nie jest jeszcze w całej pełni wyświetlony. Na podstawie badań opisanych w niniejszej pracy nie łatwo jest rozstrzygnąć, czy pierwszym etapem reakcji  $CO(CN)_2$  z węglowodorami nienasyconymi jest podstawienie w pozycji allilowej, czy też przyłączenie do podwójnego wiązania. W świetle najnowszych badań nad funkcją układu  $-CH_2-CH=CH_2$  wydaje się jednak, że hipoteza allilowa jest bardziej prawdopodobna. O ile hipoteza ta okaże się słuszna, to nie ma wątpliwości, że chemia tlenocyjanku węgla otwiera szerokie perspektywy przed syntezą organiczną.

Wszechstronne zbadanie przemian tlenocyjanku węgla leżało w programie naukowym profesora R. Małachowskiego.

Niestety, zamierzenia Jego nie zostały zrealizowane.

#### Streszczenie wyników

Autorzy zajmowali się reakcją tlenocyjanku węgla z węglowodorami nienasyconymi.

1. Stwierdzono w próbach jakościowych, że reakcji tlenocyjanku węgla z węglowodorami nienasyconymi towarzyszy przejściowe zabarwienie, którego rodzaj zależy od budowy użytego węglowodoru. Zaobserwowane zależności ilustrują tablice 2, 3 str. 91.

2. W szczególności zajmowano się reakcją tlenocyjanku węgla z czterometyloetylenem i cykloheksenem. W obu przypadkach reakcja ma przebieg skomplikowany, w wyniku reakcji węglowodoru z dwoma cząsteczkami tlenocyjanku węgla powstają z dobrą wydajnością związki krystaliczne. Proponowane wzory strukturalne produktów reakcji (I i VI) oraz próby wyjaśnienia mechanizmu zachodzących przemian (rozważano wzory hypotetyczne A,B,B<sub>1</sub>) opierają się głównie na wynikach hydrolizy.

Hydroliza związków I i VI daje kwasy jednokarboksylowe  $\beta$ ,  $\gamma$  nienasycone.

Z produktu I otrzymano kwas dwumetyloizopropenylooctowy II oraz nityl kwasu dwumetyloizopropenylopyrogronowego III. Identyfikację oparto na porównaniu zarówno samych związków, jak i ich pochodnych z preparatami syntetycznymi.

Z produktu VI otrzymano kwas  $\Delta$ -2 cykloheksenokarboksylowy.

3. Reakcja tlenocyjanku węgla z węglowodorami nienasyconymi stanowi nową dwustopniową syntezę kwasów karboksylowych  $\beta$ ,  $\gamma$  nienasyconych.

Interpretacja mechanizmu działania  $\text{CO}(\text{CN})_2$  na węglowodory nienasycone, podana w niniejszej pracy, wymaga dalszych potwierdzeń. Wydaje się jednak najbardziej prawdopodobne, że pierwszym etapem reakcji jest wymiana atomu wodoru w położeniu  $\alpha$  do podwójnego wiązania na grupę  $-\text{COCN}$ .

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Reakcje tlenocyjanku z węglowodorami nienasyconymi

#### I BADANIA JAKOŚCIOWE

##### 1. Działanie tlenocyjanku węgla na propylen

Starannie oczyszczony strumień propylenu wprowadzono do próbki zawierającej tlenocyjanek węgla, pokryty warstwą ligroiny, t. wrz. 70—80°. Zabarwienie nie wystąpiło, a po 3 godz. wprowadzania propylenu nie zaszła żadna widoczna reakcja. Po odparowaniu ligroiny i tlenocyjanku węgla pozostała minimalna ilość oleistej substancji, której dalej nie badano.

##### 2. Działanie tlenocyjanku węgla na n-amylen.

Używano preparatu handlowego f-my Kahlbaum, t. wrz. 34,5—36°. Po zmieszaniu węglowodoru z tlenocyjankiem węgla występowało od razu

zabarwienie pomarańczono-żółte, dość szybko słabnące, oraz lekkie rozgrzanie. W wyniku przemiany otrzymano dość znaczną ilość oleistej substancji.

### 3. Działanie tlenocyjanku węgla na n-heksen-1.

Węglowodór ten otrzymywano według Brooks'a i Humphrey'a<sup>17</sup>, t. wrz. 61—62°.

Po zmieszaniu n-heksenu-1 i tlenocyjanku węgla (po ok. 10 kropeł) nie wystąpiło zabarwienie, ani nie stwierdzono rozgrzania się mieszaniny. Jako produkt reakcji otrzymano minimalną ilość jasno-zielonego syropu.

### 4. Działanie tlenocyjanku węgla na 3,3-dwumetylobuten-1

3,3-dwumetylobuten-1, t. wrz. 40—40,2°, otrzymano według I. Schumana i C. Boord'a<sup>18</sup>). Reakcja z tlenocyjankiem węgla ma przebieg negatywny: składniki reakcji (nadmiar tlenocyjanku węgla) nie mieszają się, nie występuje zabarwienie.

### 5. Działanie tlenocyjanku węgla na 2-metylobuten-2.

2-metylobuten-2 otrzymywano przez odwodnienie dwumetyloetylokarbinolu według J. Norris'a i R. Reutera<sup>19</sup>), t. wrz. 99—101°. Dwumetyloetylokarbinol syntetyzowano metodą Grignard'a z acetonu i bromku etylu.

Po zmieszaniu węglowodoru (t. wrz. 37—38°) z tlenocyjankiem węgla (po 10 kropeł) zachodzi reakcja ze znacznym efektem cieplnym, objawy wrzenia, przejściowo występuje intensywne pomarańczowe zabarwienie. W wyniku reakcji otrzymano oleistą substancję o barwie jasno-różowej.

### 6. Działanie tlenocyjanku węgla na 2-metylo, 3,3-dwumetylobuten-1.

2-metylo, 3,3-dwumetylobuten-1, t. wrz. 75,5—76,5, otrzymano według Faworskiego i Opela<sup>20</sup> przez odwodnienie pentametyloetanolu.

Po zadaniu węglowodoru tlenocyjankiem węgla (brano po 10 kropeł każdego składnika) stwierdzono częściowe rozpuszczanie się węglowodoru w tlenocyjanku węgla i pojawienie się barwy pomarańczowej. Mieszanina ogrzewa się, po chwili następuje odbarwienie. W wyniku przemiany otrzymano prawie bezbarwny produkt, oleisty (ciemnieje przy staniu), którego dalej nie badano.

### 7. Działanie tlenocyjanku węgla na czterofenyloetylen.

Czterofenyloetylen, t. t. 219—221°, otrzymano wg. Norris'a, Thomas Brown'a<sup>21)</sup> przez kondensację dwuchlorodwufenylometanu z dwufenylometanem. Około 0,05 g czterofenylo-etylenu zadano nadmiarem tlenocyjanku węgla, nie zaobserwowano żadnego zabarwienia, nie stwierdzono żadnej reakcji, regenerowano niezmieniony węglowodór.

Natomiast w przypadku użycia roztworu czterofenyloetylenu w benzenie lub czterochlorku węgla występowało zabarwienie czerwono-pomarańczowe, lecz i w tym wypadku nie zachodziła reakcja tlenocyjanku z węglowodorem.

## II. DZIAŁANIE TLENOCYJANKU WĘGLA NA CZTEROMETYLOETYLEN.

### Czterometryloetylen.

Węglowodór ten otrzymano według J. Thielego z bromku czterometryloetylenu działaniem cynku w kwasie octowym<sup>22)</sup>. Wyd. 64,3% teorii, t. wrz. 72—73°. Potrzebny do reakcji bromek otrzymano z pinakonu, działaniem wodnego roztworu bromowodoru (nasyconego w 0°). Wydajność 77%.

### Reakcja tlenocyjanku węgla z czterometryloetylenem.

9,35 g (0,93 m) czterometryloetylenu świeżo destylowanego z nadmetalicznego sodu, t. wrz. 72—73°, 17 ml (2 m) tlenocyjanku węgla świeżo destyl., t. wrz. 65—66°.

Do 9,35 g czterometryloetylenu, umieszczonego w kolbce, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, wkraplacz i rurkę z chlorkiem wapnia, wkraplano powoli 17,0 ml (19,11 g) tlenocyjanku węgla; występowało czerwone zabarwienie powoli zanikające. Reakcja była silnie egzotermiczna, przez chłodzenie utrzymywano ją w granicach do 50° — czas wkraplania wynosił ok. 40 min. Po dodaniu ok. 1 ml CO(CN)<sub>2</sub> pojawiał się bezbarwny krystaliczny osad, każda świeża porcja tlenocyjanku węgla wywoływała przejściowo intensywne czerwone zabarwienie, zanikające w miarę postępu reakcji i rozgrzania się mieszaniny. Po dodaniu ok. połowy tlenocyjanku węgla mieszanina reakcyjna stanowiła półstałą masę, po ukończeniu dodawania otrzymano masę prawie stałą. Dodanie nadmiaru tlenocyjanku węgla nie wywoływało już zabarwienia, co wskazywało na zużycie całej ilości czterometrylo-etylenu. Po dokładnym rozmieszaniu produktu reakcji i pozostawieniu przez kilka godzin w eksykatorze próżniowym otrzymano

suchy proszek jasno-żółty. Wyd. 23,9 g (99% teorii). Surowy produkt oczyszczano przez kilkugodzinną ekstrakcję ligroina (t. wrz. 60—70°) używając około 50 ml na 12 g substancji. Surowy produkt zawiera ok. 10% substancji nierozpuszczalnej w ligroinie, nie ulegającej ekstrakcji. Po oziębieniu ekstraktu, dekantowano ligroinę z nad wydzielonego osadu i przemywano go świeżym rozpuszczalnikiem, otrzymywano bezbarwny krystaliczny produkt o t. t. 140—142°. Wydajność 19,33 g (74,6% teorii, w przeliczeniu na  $\text{CO}(\text{CN})_2$ ).

O ile po pierwszej ekstrakcji substancja nie jest jeszcze zupełnie bezbarwna i czysta, stosuje się powtórnią ekstrakcję ligroina, co daje czysty już związek o t. t. 142—143°. Wyd. drugiej ekstrakcji 64,1%.

Związek I krystalizuje w długich bezbarwnych igłach.

Analiza: 0,1967 g subst., 0,4381 g  $\text{CO}_2$ , 0,0923  $\text{H}_2\text{O}$   
 0,1306 g subst., 22,42 ccm N (18,5° 740,6 mm)  
 $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$ . Oblicz. C 60,80, H 5,11, N 9,35. Znal. C 60,75, H 5,25, N 19,34.

Oznaczenie ciężaru drobinowego. (Rast)

0,0140 g subst., 0,1933 g kamfory  $\Delta t = 13,5^\circ$ ,  $\Delta t = 13,75^\circ$   
 $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$ . Oblicz. M 217. Znal. M 214,6, 210,7.

### Działanie wody na związek I

Wyodrębnienie kwasu dwumetyloizopropenylooctowego II i nitylu III 5,0 g substancji I, t. t. 142—143°, 5,0 ml wody.

Po zadaniu związku I wodą pozostawiono w temperaturze pokojowej 34 godziny. Obserwowano stopniowe rozpuszczenie się osadu przy jednoczesnym wydzielaniu pęcherzyków gazu ( $\text{HCN}$  i  $\text{CO}_2$ ). Po ok. 20 godzinach wytworzyły się dwie warstwy, warstwa wodna i oleista. Warstwę wodną ekstrahowano eterem i po połączeniu ekstraktu z warstwą oleistą i przemyciu wodą suszono bezwodnym  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Po odpędzeniu eteru (destylacja z deflegmatorem) oleistą pozostałość destylowano pod ciśnieniem 50 mm z kolby Claisena, zaopatrzonej w deflegmator Widmera. Zbierano frakcję I 86—100° (1,33 g) wyd. 42% oraz frakcję II 128—130° (1,17 g) wyd. 39,7%. Łączna wydajność produktów hydrolizy 81,8%.

Celem dokładnego oczyszczenia, frakcję I destylowano powtórnie pod zwykłym ciśnieniem z deflegmatorem Widmera zbierając destylat w granicach 159,5—160° względnie 162—164° wyd. 1,02 g. Ciecz bezbarwna, ruchliwa, o zapachu drażniącym.

Analiza: 0,1676 g subst., 0,4313 g  $\text{CO}_2$ , 0,1243 g  $\text{H}_2\text{O}$   
 0,1863 g subst., 17,35 ccm N (21° 738 mm)  
 $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}$  (III). Oblicz. C 70,03, H 8,09, N 10,22. Znal. C 70,18, H 8,30, N 10,40.  
 Refrakcja:  $n_D^{20} = 1,4360$ .



Substancja odbarwia wolno roztwór bromu, szybko roztwór nadmanganianu potasu.

Frację II oczyszczano przez powtórą destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Zbierano frakcję 97,5—98° (10,5 mm). Frakcja ta krzepnie powoli, początkowo tworzą się długie nitkowe zespoły kryształów, po czym wytwarza się twarda krystaliczna masa o wygładzie parafiny t. t. 27,5°.

Analiza: 0,1961 g subst., 0,4710 g CO<sub>2</sub>, 0,1681 g H<sub>2</sub>O  
C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (II). Oblicz. C 65,57, H 9,45. Znal. C 65,51, H 9,56.

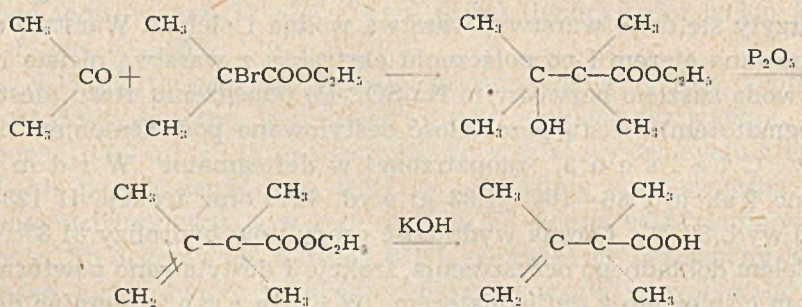
Substancja odbarwia szybko roztwór bromu i nadmanganianu potasu, posiada charakter kwasowy, rozpuszcza się w sodzie, wydzielając dwutlenek węgla.

Hydrolyza w temp. 50—60° 14,5 g związku I i 45 g wody ogrzewano w temp. 50—60° przez 1 godz. 15 min., po czym, postępując analogicznie jak w przypadku hydrolyzy na zimno, otrzymano: cyjanku III t. wrz. 159—160°, 2,23 g, kwasu II, t. wrz. 97,5—98° (10,5 mm), 3,73 g.

W innym doświadczeniu z 19,3 g związku I otrzymano cyjanku III 1,33 g, co stanowi 11% wyd. teor. w obliczeniu na I, oraz kwasu II 8,99 g, tj. 78,4% wyd. teor. w obliczeniu na I.

### Synteza kwasu α-dwumetyloizopropenylooctowego<sup>23)</sup>.

Kwas ten otrzymywano według metody Blaise i Courtot, opartej na syntezie Reformackiego. Reakcja przebiega według schematu:



Przytaczam szczegóły doświadczalne z uwagi na szereg modyfikacji wprowadzonych przez L. Jurkiewicza, zapewniających dobre wydajności.

#### 1. Kwas β hydroksy α dwumetyloizopropenylooctowy

10 g (0,122 m) cynku, 25 g benzenu, 10 g (0,138 m) acetonu, 25 g (0,1 m) bromoizomaślanu etylu zmieszano w kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i rurkę z chlorkiem wapnia. Po dodaniu kryształu jodu oraz

lekkim podgrzaniu na łaźni wodnej reakcja przebiega samorzutnie w ciągu kilku minut, plyn odbarwił się. W dalszym ciągu ogrzewano na łaźni wodnej 3,5 godz. W toku reakcji obserwowano wydzielenie się bezbarwnego osadu. Po oziębieniu mieszaninę reakcyjną wiano do ok. 120 ml 5% silnie oziębionego kwasu solnego (18 g kwasu solnego stęż., 102 g lodu) poczem oddzielono warstwę benzenową, a warstwę wodną ekstrahowano 3-krotnie benzenem. Połączone roztwory benzenowe przemywano 5% roztworem sody, wodą i suszono nad bezwodnym siarczanem sodowym. Po oddestylowaniu benzenu pozostałość destylowano w próżni przy użyciu deflegmatora Widmera. Po dwukrotnej destylacji uzyskano frakcję wrzącą w temp. 74,5—76,5° (10 mm). Wyd. 11,05 g, co stanowi 52,6% teorii.

#### Ester etylowy kwasu dwumetyloizopropenylooctowego.

36,8 g estru etylowego kwasu  $\alpha, \alpha, \beta$ -trójmetylo,  $\beta$ -hydroksymasłowego w 36 g suchego benzenu zadano 18 g pięciotlenku fosforu i ogrzewano na łaźni wodnej przez 2 godz. W tym czasie pięciotlenek fosforu zmienia się w warstwę ciemnej smoły. Po oziębieniu zlano roztwór benzenowy z nad ciemnej warstwy dolnej, bo czym oddestylowano benzen przy użyciu deflegmatora Vigreux. Pozostałość po dwukrotnej starannej rektyfikacji wrzała w temperaturze 159,5—160°. Wyd. 16,97 g, co stanowi 63% wyd. teor.

#### Kwas dwumetyloizopropenylooctowy.

15,0 estru etylowego, 74,0 g 20% wodorotlenku potasu w alkoholu metylowym gotowano pod chłodnicą zwrotną 5 godz., po czym odparowano ok. 30 ml alkoholu i gotowano jeszcze 1,5 godz. Uzyskany roztwór zadano ok. 7 ml 15% kw. solnego, a następnie odparowano celem odpeędzenia alkoholu, do chwili pojawienia się kryształów; po rozcieńczeniu wodą powtórzono odparowanie, po czym po oziębieniu zakwaszono nadmiarem stęż. kwasu solnego. Mieszaninę reakcyjną ekstrahowano eterem, wyciąg eterowy przemywano wodą i suszono chlorkiem wapnia. Po oddestylowaniu eteru pozostałość destylowana w próżni wrzała w ostrych granicach temperatur 99—99,5°. Wydajność 10,0 g (81,3% teorii).

Otrzymany destylat po oziębieniu w wodzie z lodem wydziela nitkowate kryształy, po czym cała substancja krzepnie na masę podobną do parafiny, t. t. 24,5—25,5°.

Kwas II topnieje w temp. 24,5—25,5°; w mieszaninie z autentycznym kwasem dwumetyloizopropenylooctowym otrzymanym w wyniku opisanej powyższej syntezy topnieje bez depresji.

## Amid kwasu dwumetyloizopropenylooctowego.

Amid ten otrzymywano według Blaise i Courtot<sup>1)</sup> z kwasu dwumetyloizopropenylooctowego, przeprowadzając go najpierw w chlorek kwasowy działaniem trójchloru fosforu; temp. wrzenia chloru 69—70,5" (50 mm), wyd. 76% teorii. Chlorek kwasu dwumetyloizopropenylooctowego przeprowadzono następnie w amid działaniem 25% wodnego amoniaku; t. t. 111—113°. Wyd. 73,8% teorii; substancja ta krystalizuje z 15% alkoholu etylowego w formie prostokątnych blaszek.

## Amid kwasu II.

Chlorek kwasu II: 5,1 g kwasu II i 2,5 g  $\text{PCl}_3$  ogrzewano 90 min. na wrzącej łaźni wodnej. Po oziębieniu w lodzie i zdekantowaniu warstwy górnej oczyszczano ją przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Po dwukrotnej destylacji uzyskano frakcję o t. t. 68,5—70° (50 mm). Wyd. 4,2 g, 72% teorii.

Amid kwasu II 0,5 g chloru kwasu II, t. wrz. 68,5—70°/50 mm, dodawano do 3,7 ml 25% wodnego amoniaku przy jednoczesnym chłodzeniu, wydzielony osad po odsączeniu oczyszczano, poddając krótkiemu działaniu wody; wyd. 0,38 g (87,7% teorii), t. t. 111—113°. W mieszaninie z amidem kwasu dwumetyloizopropenylooctowego nie było depresji temp. topnienia. Substancja ta krystalizuje z 15% alkoholu etylowego w charakterystycznych prostokątnych blaszkach, rozpuszcza się dobrze w gorącej wodzie i alkoholu, wykazując wszystkie cechy amidu kwasu dwumetyloizopropenylooctowego.

## Kwas dwumetyloizopropenylooctowy.

2,0 g kwasu dwumetyloizopropenylooctowego, otrzymanego według Blaise, Courtot, zredukowano wodorem gazowym wobec  $\text{PtO}_2$ . Po analogicznej przeróbce, jak w przypadku kwasu II, otrzymano substancję o t. wrz. 199—200°. Wyd. 0,92 g (45% teorii) t. t. 40—47°.

## Amid kwasu dwumetyloizopropenylooctowego\*)

0,9 g kwasu dwumetyloizopropenylooctowego t. t. 40—47° zamieniono w amid postępując analogicznie jak w przypadku kwasu IV (str. 224). Wyd. 0,55 g. Surowy amid krystalizowano z mieszaniny alkoholu i wody (2 : 1). Wyd. 0,27 g (55% teorii) t. t. 131—132°.

\*) Amid ten opisany jest w literaturze jako związek o t. t. 129°; otrzymali go Halter i Bauer, a także R. Loquin i L. Leers<sup>10)</sup>.

## Uwodornienie kwasu II — IV.

2,5 g kwasu II rozpuszczono w 20 ml kwasu octowego lodowatego i skłócano w atmosferze wodoru w temp. 21° z 0,5 g katalizatora platynowego (Adams). W ciągu 13 minut substancja pochłonęła 560 ml (t. 21°, p = 755,5 mm), co odpowiada 517 ml wodoru (N.T.P.). Oblicz. 535 ml wodoru dla jednego podwójnego wiązania w związku  $C_7H_{12}O_2$  oraz 0,5 g  $PtO_2$ . Po odsączeniu od czerni platynowej i oddestylowaniu kwasu octowego (w próżni i przy użyciu deflegmatora) oleistą pozostałość destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierając frakcję wrzącą w temp. 94—96° (9 mm). Wyd. 1,74 g, co stanowi 68,5% teorii. Destylat szczególnie łatwo zestala się na masę o wyglądzie parafiny, t. t. 40—47°.

## Amid kwasu IV.

1,7g kwasu IV, t. t. 40—47°, ogrzewano na łaźni wodnej z 1,0 g  $PCl_3$  godzinę, aż do zaniku wydzielania się pęcherzyków gazu. Po oziębieniu warstwę górną, zawierającą surowy chlorek zdekantowano z nad kwasu fosforowego i wkraplano ją powoli przy ziębieniu i mieszaniu do 15 ml. 25% amoniaku. Produkt reakcji wydzielał się początkowo w postaci oleju, zastygał całkowicie przy dalszym mieszaniu. Po odparowaniu do sucha całej mieszaniny, traktowano ją wodą, nierozpuszczalny osad odsączano i przemywano wodą. Po wysuszeniu otrzymano 1,21 g substancji o t. t. 120—126°. Po przekrystalizowaniu z wodnego alkoholu etylowego otrzymano 0,69 g substancji krystalicznej (igły) o t. t. 129—131°. Związek ten rozpuszcza się dobrze w gorącym alkoholu, trudno w zimnym alkoholu, jest nierozpuszczalny w wodzie; w mieszaninie z amidem kwasu dwumetyloizopropyllooctowego o t. t. 131—132° nie ma depresji temperatury topnienia.

## Działanie semikarbazydu na nitryl III.

## Dwumetyloizopropenyloacetylosemikarbazyd V

0,20 g nitrylu III zmieszano z 0,20 g chlorowodoru semikarbazydu dodano 0,20 g octanu potasu, 1 ml wody i kroplę metanolu.

Mieszaninę tę, w której wytworzyły się dwie warstwy, pozostawiono w temp. pokojowej; po kilku godzinach powstał osad krystaliczny. Po 36 godzinach osad ten odsączono, otrzymano 0,1 g krystalicznej substancji o t. t. 174—175°. Przekrystalizowano 0,08 g. z 0,4 ml alkoholu, otrzymano 0,06 g. (romboedry) o t. t. 180—181°.

Analiza. 5,200 mg subst., 9,890 mg CO<sub>2</sub>, 3,750 mg H<sub>2</sub>O

2,381 mg subst., 0,465 ml N (19,5° 757 mm)

1,924 mg subst., 0,376 ml N (20,5° 757 mm)

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Oblicz. C 51,90, H 8,11, N 22,70. Znal. C 51,87, H 8,07, N 22,68, 22,63.

Próba syntezy nitrylu III z chlorku kwasu dwumetyloizopropenylooctowego działaniem szczególnie aktywnego cyjanku srebra nie dała wyniku, powstała bowiem najprawdopodobniej, trudna do rozdzielania mieszanina nitrylu ze znaczną przewagą wyjściowego chlorku.

#### Działanie semikarbazydu na chlorek kwasu dwumetyloizopropenylooctowego.

0,6 g semikarbazydu (tt. 92—94°) w 2,2 ml wody zadano 0,3 g chlorku kwasu dwumetyloizopropenylooctowego — po 45 min. wstrząsania pozostawiono 2,5 godziny w temp. pokojowej, po tym czasie wytrącił się drobnokrystaliczny osad. Dodano jeszcze 0,4 g semikarbazydu i wstrząsano ok. dwu godzin. Po 12 godzinach stania w temperaturze pokojowej odsączono wydzielony osad i przemyto wodą. Wyd. 0,06 g. Po krystalizacji z 0,4 ml. alkoholu etylowego otrzymano substancję krystalizującą w romboedrach, t. t. 176—177°. Substancja ta w mieszaninie z semikarbazydem z nitrylu III topiła się bez dopresji w temp. 178°.

Wolny semikarbazyd używany w opisanym doświadczeniu otrzymano z chlorowodoru działaniem 25% wódnego roztworu KOH. Produkt reakcji po odparowaniu do sucha ekstrahowano alkoholem absolutnym. Wydzielony z ekstraktu osad po oczyszczeniu przez krystalizację z alkoholu topił się w temp. 93—96°. Wyd. 39% teorii.

#### Działanie wody na nitryl kwasu dwumetyloizopropenylopyrogronowego III.

1,0 g nitrylu III z 2-ma ml wody ogrzewano 80 min. w zatopionej rurze w temp. 158—168°. Reakcja przebiega z wydzieleniem niepalnego gazu. Mieszaninę reakcyjną, składającą się z dwu warstw, dolnej smolistej i górnej klarownej, zabarwionej na zielono, ekstrahowano eterem. Wyciąg eterowy po wymyciu wodą i wysuszeniu poddano powolnej destylacji przy użyciu deflegmatora W i d m e r a. Po usunięciu eteru, pozostałość w ilości ok. 1 ml. wrzała w temperaturze ok. 70°. Substancja ta jest cieczą lżejszą od wody i nie miesza się z nią. Obserwowane własności wskazują, że prawdopodobnie jest to czterometyloetylen.

## Dekarboksylacja kwasu dwumetyloizopropenylooctowego.

1,0 g kwasu dwumetyloizopropenylooctowego II, t. t. 27,5°, ogrzewano z 2,0 ml wody w zatopionej rurze w temp. 158—160° przez 1,5 godz. Podczas reakcji zachodziło wydzielenie dwutlenku węgla oraz wytworzyły się dwie warstwy. Po rozdzieleniu warstw, górną suszono nad bezwodnym chlorkiem wapnia, a następnie oczyszczano przez destylację. Zbierano frakcję wrzącą w temp. 71—73°. Wyd. 0,3 g.

Obserwowana temperatura wrzenia odpowiada temp. wrzenia czterometyloetyleny. Dla identyfikacji otrzymaną substancję poddano działaniu tlenocyjanku węgla. Postępowano identycznie, jak w przypadku syntezy związku I — po ekstrakcji ligroiną otrzymano substancję krystaliczną o t.t. 140—143° (wyd. 70% teorii) identyczną z I, na co wskazuje przede wszystkim brak depresji temp. topn. w mieszaninie ze związkiem I.

### Alkoholiza związku I.

1,0 g związku I zadano 16 ml bezwodnego etanolu, reakcja przebiega z wydzieleniem ciepła, temp. podnosi się do ok. 30°, substancja przechodzi do roztworu. Po 2 godzinach w temperaturze pokojowej następuje prawie całkowite rozpuszczenie. Uzyskany roztwór wiano do wody i ekstrahowano eterem. Wyciąg eterowy przemyto dwukrotnie wodą i wysuszono nad chlorkiem wapnia. Po oddestylowaniu eteru otrzymano ciekłą pozostałość o zapachu kamfory. Przeprowadzona z kolei destylacji wykazała, że produkt ten stanowi mieszaninę trudną do rozdzielania. Po dwukrotnej rektyfikacji przy użyciu deflegmatora *Widmera* uzyskano (niskowrzący) destylat w granicach 117—130° I (wyd. 3,43 g) oraz pozostałość którą po dwukrotnej następnej destylacji rozdzielano na frakcję wrzącą w temp. 157—161° II (wyd. 2,25 g) oraz frakcję o t. wrz. 186—215° III (wyd. 0,46 g).

Z frakcji I-szej po dwukrotnej ponownej rektyfikacji otrzymano destylat o t. wrz. 114—115°, wyd. 1,6 g (ciecz o zapachu aromatycznym i drażniącym).

Analiza: 0,1442 g subst., 17,4 ml N (17° 742 mm)

0,1323 g subst., 16,0 ml N (17° 742 mm)

CNCO<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Oblicz. N 14,14. Znal. N 13,75, 13,77.

Refrakcja:  $\alpha = 57^{\circ},4$   $n_D^{20} = 1,3821$ .

Dane literatury dla cyjanomrówczanu etylu t. wrz. 115—116°  $n_D^{20} = 1,3821$

Wydajność 3,43 g cyjanomrówczanu etylu (frakcja I) uzyskana przez alkoholizę związku I stanowi 75% przewidzianej teoretycznie.

Z frakcji wyżej wrzającej w temp. 157—161° po ponownej destylacji otrzymano produkt o t. wrz. 158—160°, wyd. 2,25 g (ciecz o słabym zapachu kamfory).

Analiza: 0,2200 g subst., 16,8 ml N (21° 726,5 mm)

0,1708 g subst., 12,3 ml N (18° 738 mm)

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{COCN}$  (III). Oblicz. N 10,22. Znal. N 8,40, N 8,16.

Refrakcja:  $\alpha = 49,3^\circ$   $n_D^{20} = 1,4332$

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{COCN}$   $n_D^{20} = 1,4360$  t. wrz. 159,5—160°

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{COCN}$   $n_D^{20} = 1,4267$  t. wrz. 159,5—160°.

Na podstawie wyników analizy elementarnej oraz pomiaru refrakcji można uważać frakcję o t. wrz. 158—160° za nie dającą się rozdzielić mieszaninę nitrylu III oraz estru etylowego kwasu dwumetyloizopropenylooctowego.

Niewielka frakcja o t. wrz. 186—215° (0,46 g), wykazująca zawartość azotu, stanowi może produkt dimeryzacji nitrylu III, bądź produkt jego reakcji z cyjanomrówczanem etylu.

#### Działanie aniliny na związek I.

0,3 g (1 m) substancji I i 0,50 g (5 m) aniliny ogrzano do temp. ok. 70°, nastąpiło rozpuszczenie się substancji I, zżółknięcie i obfite wydzielenie się cyjanowodoru, co stwierdzono analitycznie (próba z  $\text{AgNO}_3$ ). Po kilku minutach ciekły produkt reakcji zakrzepł na gorąco, poczym ogrzewano dalej 2—3 minuty. Ubytek na wadze wynosił 0,11 g, co odpowiada utracie 3 cząsteczek cyjanowodoru. Mieszaninę reakcyjną ekstrahowano na gorąco benzenem, pozostał nierozpuszczalny osad, który przemyto benzenem. Otrzymano 0,24 g o t. t. 234°. Substancję tę przekrystalizowano z 9 ml alkoholu absolutnego — otrzymano związek krystaliczny (igły) t. t. 235—236°. Obserwowano własności: temp. topn. i rozpuszczalność odpowiada ją dwufenylomocznikowi.

Z przesączu benzenowego po odparowaniu do sucha otrzymano 0,34 g. oleistej bezbarwnej substancji o zapachu aniliny: substancję tę przeprowadzono do eteru, otrzymany wyciąg przemyto rozcień. kwasem. wodą, i wysuszono; po usunięciu eteru kleistą pozostałość odcisnięto i ponownie przeprowadzono do eteru. Po oddestylowaniu eteru pozostałość wykryształizowała. Po krystalizacji z ligroiny, t. wrz. 30—50°, otrzymano substancję o t. t. 62—64°, bezbarwne, puszyste kryształy. Własności otrzymanego produktu nasuwają przypuszczenie, że jest to opisany już anilid kwasu dwumetyloizopropenylooctowego. Ostateczna identyfikacja nie została przeprowadzona.

## III. DZIAŁANIE TLENOCYJANKU WĘGLA NA CYKLOHEKSEN.

Cykloheksen otrzymano z cykloheksanolu działaniem kwasu siarkowego według „Org. Syntheses“ V, 33 (1925).

3,0 g (1 m) cykloheksenu, umieszczonego w kolbie, połączonej z chłodnicą zwrotną, zabezpieczoną od dostępu wilgoci, zadawano (2 m) tlenocyjanku węgla. Następuje mieszanie się substratów oraz przebiega samorzutna reakcja ze znacznym wydzielaniem się ciepła: początkowo występująca cytrynowa barwa roztworu szybko pogłębia się do pomarańczowej. Uzyskany roztwór ogrzewano jeszcze w temp. 55—60° przez 6,5 godziny; obserwowano niezbyt intensywne wydzielanie się cyjanowodoru. W miarę ogrzewania, mieszanina reakcyjna silnie ciemniała i gęstniała — po oziębieniu uzyskano powstałą czerwoną masę o wyglądzie melasu, powoli zestalającą się całkowicie (zaszczerpienie ułatwia bardzo ten proces). Po 36 godz. przechowywania w ekcykatorze próżniowym otrzymano 7,37 g surowego produktu (żółto-brunatny proszek). Celem oczyszczenia przeprowadzono ekstrakcję eterem naftowym o t.wrz. 30—50°. Otrzymano 4,05 g (52% wyd.) substancji bezbarwnej kryst., którą oczyszczano dodatkowo przez ponowną ekstrakcję eterem naftowym.

Wydajność: 3,09 g substancji bezbarwnej, krystalizującej w blaszkach makroskopowo podobnych do naftalenu; t.t. 65—65,5°. Z ługu pokrystalicznego uzyskano jeszcze 0,5 g, t. t. 62—64°, łącznie 4,1 g (39% wyd. teoret. w przeliczeniu na cykloheksen.).

Surowy związek VI można oczyszczać przez destylację pod ciśnieniem 0,004 mm. Hg z łaźni o temp. 120—130°. Otrzymany destylat krzepnie całkowicie (bezbarwne igły), po następnej dwukrotnej krystalizacji z ligroiny (t. wrz. 80—90°), topnieje w temp. 66—66,5°.

Analiza: 0,1881 g subst., 0,4252 g CO<sub>2</sub>, 0,0743 g H<sub>2</sub>O

0,1457 g subst., 25,10 ml N (18° 732,6 mm)

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Oblicz. C 61,37, H 4,22, N 19,53. Znal. C 61,65, H 4,42, N 19,33.

Substancja krystalizuje w igłach i lśniących blaszkach; posiada zapach ostry, przypominający karmel, daje się przechowywać tylko w warunkach wyłączenia dostępu wilgoci. Substancja jest nierozpuszczalna w wodzie, rozpuszcza się dobrze w rozpuszczalnikach organicznych. w benzenie chloroformie, eterze, dwuoksanie, octanie etylu, alkoholu etylowym, rozpuszcza się dobrze na gorąco w eterze naftowym i ligroinie.

## Działanie wody na związek VI.

2,5 g związku VI, t. t. 65°, zalano 35 ml wody; już w temp. pokojowej następuje gwałtowna reakcja z objawami pienienia i wydzielaniem HCN i CO<sub>2</sub>, co stwierdzono w próbach analitycznych z azotanem srebra i wo-



dorotlenkiem baru. Po 15 minutach w temp. pokojowej pierwotny osad znikł, a wydzielił się produkt oleisty. Następnie ogrzewano mieszaninę reakcyjną przez 1 godz. na łaźni wodnej; po 30 min. ustało wydzielanie gazów. Po oziębieniu wytworzoną emulsję wody z olejem ekstrahowano eterem, ekstrakt suszono nad chlorkiem wapnia. Po oddestylowaniu eteru otrzymano ciekłą pozostałość, 1,44 g o zapachu kwasu walerianowego. Dla oczyszczenia destylowano w próżni zbierając frakcję wrzącą w temp. 123—125,5° (12 mm) uzyskano 0,8 g (55% wyd. teoret.) bezbarwnej cieczy.

Analiza: 0,2245 g subst., 0,5473 g CO<sub>2</sub>, 0,1644 H<sub>2</sub>O  
C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Oblicz C 66,66, H 7,93. Znal. C 66,49, H 8,13.

Substancja rozpuszcza się dobrze w eterze, nie rozpuszcza się w wodzie. Uzyskane dane analityczne wskazują, że w wyniku hydrolizy związku VI powstaje substancja o składzie kwasu czterohydrobenzoesowego. Celem rozstrzygnięcia, z którym z trzech izomerycznych kwasów czterohydrobenzoesowych identyczny jest otrzymany kwas VII, przeprowadzono go w amid, jako najprostszą stałą pochodną.

#### Amid kwasu Δ-2-cykloheksenokarboksylowego VII.

0,3 g kwasu VII oziębionego do temp. 0° zadano porcjami 0,54 g pięciochlorku fosforu; obserwowano żywą reakcję z wydzielaniem chlorowodoru i rozpuszczaniem się pięciochlorku fosforu. Celem dokończenia reakcji ogrzewano na łaźni wodnej przez 10 min., następnie roztwór surowego chloru wkraplano do 3 ml stężonego amoniaku, chłodzonego w mieszaninie oziębiającej. W wyniku gwałtownej reakcji wydzielił się obfity osad. Wydajność surowego produktu 0,17 g. Po krystalizacji z 1,0 ml 20% alkoholu otrzymano 0,09 g drobnokrystalicznej substancji o t.t. 139—140,5°.

Związek ten topił się bez depresji w mieszaninie z amidem kwasu Δ-2-cykloheksenokarboksylowego\*) i wykazywał wszystkie własności identyczne.

Kwas VII nie jest niewątpliwie kwasem Δ-1-cykloheksenokarboksylowym — amid kwasu Δ-1 topi się w temp. 129,5°—130,5°, t.j. o 10°, niżej od amidu kwasu VII, a temp. topnienia mieszaniny tych związków wykazuje znaczną depresję, wynosi 104—114°.

(Otrzymano dn. 25. XI. 1948 r.).

\*) Odpowiednie doświadczenia wykonane były w Zakładzie Chemii Organicznej Uniwersytetu J. K. we Lwowie przez mgra Jerzego A d a m i c z k ę w 1940 r., ponieważ notatki nie ocalały, dokładniejsze szczegóły nie mogą być przytoczone.

## PRZYPIŚY.

1. R. Małachowski i L. Jurkiewicz, Ber. 70 1012 (1937).
2. R. Małachowski i J. Wąsowska, praca w druku.
3. E. Lipmann, Ann. 129, 85 (1864).
4. E. Pace, Gaz. chim. Ital. 59, 5787 (1929) Ch. Ztbl. 301213.
5. A. L. Klebański i K. K. Czewyczalowa, Chem. J. Ser. A. J. allg. chem. 5, 67 535-48 (1935) Ch. Ztbl. 35 II 3090 C. R. Acad. Sci. U. R. S. R. 1935 II 42, Ch. Ztbl. 36 I 4895.
6. D. R. P. 379530, Ch. Ztbl. 23 IV 753; A. P. 2020685 Ch. Ztbl. 36 I 2349 A. P. 2028012; Ch. Ztbl. 36 II 866.
7. M. Garino i St. Boidi, Gaz. Chim. Ital. 57. 329 (1925) Ch. Ztbl. 27 II 926.
8. S. Z. Warszawski i E. A. Doroganjewska, Gaz. Chim. Ital. 64, 53 (1934) Ch. Ztbl. 34 I 3848.
9. E. E. Blaise i A. Courtot, Compt. rend. 141, 724 (1905), Bull. Soc. Chim. (3) 35 299. 301, (1906).
10. Haller i Bauer, Compt. rend. 149, 6 (1909) R. Locquin i L. Leers, Compt. rend. 179, 55 (1924); Bull. Soc. Chim. (4) 39 436 (1926).
11. Brunner, M 15, 773 (1894) Hübner, Ann. 120, 335 (1861) 124, 315 (1862) Claisen, Moritz, Ber. 13. 2121 (1880).
12. Annual Reports 40, 101 (1943).
13. Annual Reports 40, 103 (1943).
14. Annual Reports 37, 230 (1937).
15. Annual Reports 42, 131 (1945).
16. Auschan, A. 271, 234, 239, 274, (1892).
17. Brooks, Humphrey, Am. Soc. 40, 832 (1918).
18. I. Schurman C. Boord, J. Am. Chem. Soc. 55 4934 (1933).
19. I. F. Norris R. Reuter, J. Am. Chem. Soc. 49 2630 (1927).
20. Faworski, Opel 50, 67 Ch. Ztbl. 1923 III 668.
21. Norris. Thomas, Brown Ber. 43 2598 (1910).
22. J. Thiele, Ber. 27 455 (1894).
23. Reformatecki i Plesconow Ber. 28 2839 (1895) E. E. Blaise i A. Courtot, Bul. Soc. Chim. (3) 35 298.

## The reaction of carbonylcyanide with unsaturated hydrocarbons.

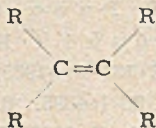
by

ROMAN MAŁACHOWSKI and LUDWIK JURKIEWICZ

The reactions of carbonylcyanide with olefinic hydrocarbons have been studied; carbonylcyanide being for the first time synthesized in 1937 by the same authors.

Carbonylcyanide in the discussed reactions does not react analogically to phosgene as it does with simple compounds like water, alcohol and some amines<sup>3)</sup>. It has been found in qualitative tests that carbonylcyanide reacts only with olefinic hydrocarbons possessing hydrogen atom in  $\alpha$  position to the double bond. The reaction is exothermic and takes place without catalyst. It is interesting that the reaction is associated with the appearance of colour, which slowly diminishes as the reaction goes to completion.

The kind of colour depends on the constitution of the hydrocarbon. It is intensive (red) if the carbon atoms linked by the double bond are not hydrogenated, i. e. if the following structure is present.



The relations between the constitution of the hydrocarbon and the colour are shown in table 3 page 91.

These relations can be of value as the way of determining the structure of olefinic hydrocarbons.

The authors studied systematically the reaction of carbonylcyanide with tetramethylethylene and cyclohexene; the reaction products being isolated, their structure investigated and the mechanism of the reaction discussed.

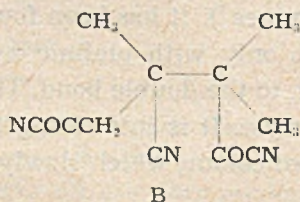
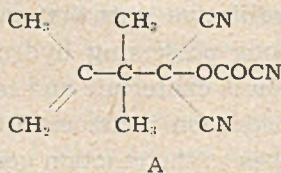
Carbonylcyanide gives with tetramethylethylene a crystalline compound I  $C_{11}H_{11}O_2N_3$ , m. p. 140—142°, in good yield. I gives on hydrolysis dimethylisopropenylacetic acid II and substance III, b. p. 51—53°/10,5 mg, in nearly equal amounts. II was identified by comparison with an authentic specimen, III was proved to be dimethylisopropenylpyruvonitrile since it can be obtained from dimethylisopropenylacetyl chloride on the basis of the reaction with semicarbazide.

Compound I gives with ethyl alcohol a mixture of ethyl dimethylisopropenylacetate and nitrile III which is in agreement with the results of hydrolysis.

The above data show that the reaction of carbonylcyanide with tetramethylethylene is a complicated one and doesn't consist in a simple addition of carbonylcyanide elements to the double bond.

The elementary analysis of the reaction product  $C_{11}H_{11}O_2N_3$  proves that tetramethylethylene reacts with two molecules of  $CO(CN)_2$ .

Structures A and B can be ascribed to compound I on the basis of its reaction with water, alcohol and aniline.



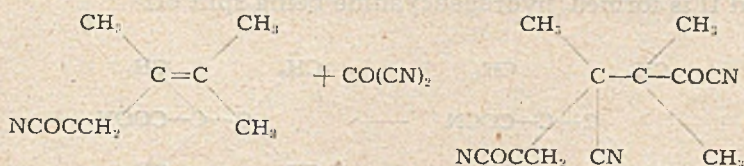
Formula A. Structure A explains readily the reaction of compound I with water, alcohol and aniline, its synthesis from carbonylcyanide and tetramethylethylene would be an similar process to the dimerisation of  $\alpha$  ketoacid nitriles



However formula A is not in agreement with the saturated character of compound I, which does not react with bromine and potassium permanganate.

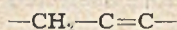
Formula B. If structure B is attributed to compound I, its synthesis would be the result of the following steps:

1. Substitution of hydrogen atom next to the double bond by, —COCN group.
2. Addition of carbonylcyanide elements to the resulting unsaturated  $\alpha$  ketonitrile.



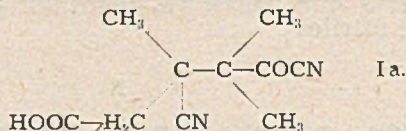
The following reaction mechanism explains why no reaction takes place between carbonylcyanide and unsaturated hydrocarbons not containing hydrogen atoms in  $\alpha$  position to the double bond. It also agrees with the fact that HCN is evolved during the reaction of tetramethylethylene with  $\text{CO(CN)}_2$ .

The proposed mechanism is in agreement with the established activity of hydrogen in allylic position

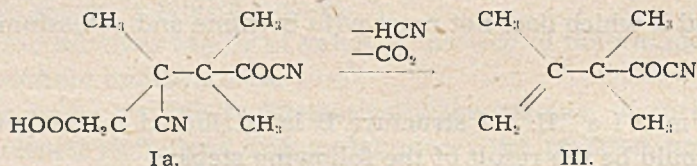


The hydrolysis of compound I is explained by structure B as follows: the reaction proceeds in 3 steps.

1. Hydrolysis of  $-\text{CH}_2\text{COCN}$  group to  $-\text{CH}_2\text{COOH}$  and  $\text{HCN}$  (analogy with acylchlorides) through the intermediate compound Ia.



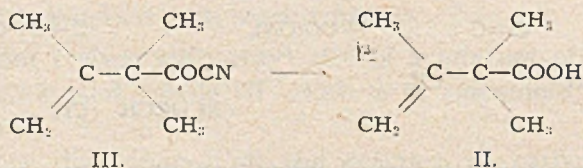
2.  $\text{HCN}$  is split off, and decarboxylation follows. Nitrile III results from the reaction.



$\beta$  halogen acids react in analogous way. The loss of  $\text{HCN}$  and  $\text{CO}_2$  during the hydrolysis has been experimentally proved.

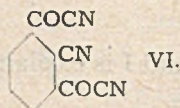
3. The last step involves hydrolysis of  $\text{COCN}$  group to carboxyl group.

Acid II is formed, hydrogencyanide being split off



The above sequence of hydrolysis finds its proof in the fact that the yield of nitrile III increases and that of the acid II decreases as the temperature of hydrolysis rises.

The reaction of carbonylcyanide with cyclohexene is similar to that of tetramethylethylene; in an exothermic reaction a solid crystalline substance VI  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_7$ , m. p.  $60^\circ$ , is formed in good yield. VI yields on hydrolysis 2-cyclohexenecarboxylic acid (b. p.  $123-125^\circ$ , acid amide m. p.  $139-140^\circ$ ). The following structure is therefore assigned to compound VI.



As in the case of tetramethylethylene, the reaction of carbonylcyanide with cyclohexene involves substitution of one hydrogen by COCN followed by addition of  $\text{CO}(\text{CN})_2$  to the double bond.

The reaction of carbonylcyanide with olefinic hydrocarbons followed by hydrolysis represents a new synthesis (2 steps) of unsaturated acids.

Carbonylcyanide is a very active substance, much more than phosgene and the reactions it undergoes are more complicated. It may be conjectured therefore that this compound reacts in a very interesting way with various groups of organic substances.

## BADANIA NAD SAPONINĄ BURACZANĄ

WŁADYSŁAW KAHL

Otrzymano w stanie chemicznej czystości krystaliczny ester dwumetylowy saponiny buraczanej. Stwierdzono, że pochodna ta pod wpływem alkalicznej hydrolizy nie daje żadnych innych produktów prócz metanolu, kwasu glikuronowego i estru metylowego kwasu oleanolowego. Na mocy tych przesłanek ustalono wzór sumaryczny i strukturalny saponiny buraczanej.

Praca niniejsza zawiera opis doświadczeń podjętych w roku 1936 z inicjatywy ś. p. Prof. K a z i m i e r z a S m o l e ń s k i e g o w celu wypełnienia tych luk w ówczesnym stanie chemii saponiny buraczanej, które uniemożliwiały ustalenie wzoru strukturalnego tej substancji.

Nie ulegało wówczas wątpliwości jedynie to, że saponina buraczana ma budowę glikozydową. Dowiódł tego w swoich pionierskich badaniach K. S m o l e ń s k i<sup>1)</sup>, któremu zawdzięczamy także odkrycie saponiny buraczanej (w osadach zbierających się w cukrowniach w zagrzewaczach soku dyfuzyjnego). Natomiast nie były ustalone wzory cząsteczkowe ani samej saponiny buraczanej ani jej aglikonu. Przypisać to należy wielkim trudnościom oczyszczania saponiny buraczanej, wpływającym z jej koloidalnych własności, które spowodowały, że do tej pory nie została ona wydzielona w stanie chemicznej czystości.

S m o l e ń s k i przypisywał saponinie buraczanej wzór  $C_{20}H_{44}O_8$ . Wzór ten opierał na wynikach hydrolizy tego glikuronidu, która doprowadziła do wyodrębnienia dwóch produktów: 1) laktonu kwasu glikuronowego; wzór tego związku nie ulegał wątpliwości a powstanie pozwalało przypuszczać, że składnikiem cukrowym saponiny buraczanej jest kwas glikuronowy i 2) kwasu buraczano-żywicowego, spełniającego rolę aglikonu, któremu K. Andrlik i E. Votoček przypisywali w roku 1898 wzór cząsteczkowy  $C_{22}H_{36}O_2$ <sup>2)</sup>.

Trafność rozpoznania przez S m o l e ń s k i e g o glikozydowej budowy saponiny buraczanej potwierdził w całej pełni R. K o b e r t<sup>3)</sup>; badaczowi temu powiodło się wyodrębnienie saponiny identycznej z saponiną S m o l e ń s k i e g o z liści buraka cukrowego, poza tym dowiódł on, że substancja ta należy do klasy saponin. Należy nadmienić, że w pierwszych swoich pracach Smoleński nazywał saponinę buraczaną „glikuronidem kwasu buraczano-żywicowego“ lub „sprzężonym kwasem żywcowo-glukoronowym“. Natomiast utartą nazwę obecną „saponina buraczana“ lub „kwaśna saponina buraczana“ wprowadził K o b e r t.

Słuszność wzoru cząsteczkowego saponiny buraczanej, zaproponowanego przez Smoleńskiego, została podważona w latach następnych przez A. W. van der Haara<sup>1)</sup> i K. Rehörsta<sup>2)</sup>. Autorzy ci nie zajmowali się bliżej samą saponiną buraczaną, tylko jej aglikonem — kwasem buraczano-żywicowym. Zostało stwierdzone, że kwas ten jest rozpowszechniony w przyrodzie, w korzeniach, liściach, pędach i owocach wielu roślin i jest identyczny z substancjami opisanymi w literaturze chemicznej pod nazwami oleanol<sup>3)</sup>, kariofilina<sup>4)</sup>, urson i prunol. Od tej pory przyjęto dla kwasu buraczano-żywicowego nazwę kwas oleanolowy i ze względu na pokrewieństwo z saponiną buraczaną traktuje się go jako sapogeninę.

Van der Haar na podstawie wykonanych analiz podał dla kwasu oleanolowego wzór  $C_{31}H_{50}O_3$ , a uwzględniając kwas glikuronowy, jako drugi składnik glikozydu, obliczył dla saponiny buraczanej wzór cząsteczkowy  $C_{37}H_{58}O_6$ . Rehörst natomiast, opierając się na analogicznych danych analitycznych, podał dla niej wzór  $C_{37}H_{56}O_6$ . Wzory te nie były zgodne ani ze sobą ani ze wzorami zarówno Smoleńskiego jak i Andriika i Votocka.

Celem niniejszej pracy było usunięcie wymienionych rozbieżności. Wymagało to w pierwszym rzędzie otrzymania saponiny buraczanej w stanie chemicznej czystości, a następnie ustalenia jej wzoru cząsteczkowego, jak również wzoru cząsteczkowego jej sapogenu tj. kwasu buraczano-żywicowego (oleanolowego) i ewentualne wnikięcia w jego strukturę chemiczną.

Mniej więcej w rok po rozpoczęciu niniejszej pracy nad saponiną buraczaną Ruzicka<sup>5)</sup> stwierdził przynależność kwasu oleanolowego do trójterpenów (1938 r.) i ustalił zasadniczy szkielet jego budowy. Badacz japoński Kitasata<sup>6)</sup> w 1939 r. zaproponował — na podstawie wyników swych poszukiwań — szczegółowy wzór kw. oleanolowego. Tym samym rozstrzygnięta była sprawa wzoru cząsteczkowego kwasu oleanolowego (buraczano-żywicowego) jako  $C_{30}H_{48}O_3$ .

Ponieważ wyniki prac Smoleńskiego ustaliły budowę glikuronidową saponiny buraczanej oraz ustaliły jej składnik cukrowy (kwas glikuronowy), a rezultaty badań Ruzicki określiły wzór cząsteczkowy i budowę jej aglikonu (kwasu oleanolowego), więc dane te pozwalały na wyliczenie wzoru cząsteczkowego saponiny buraczanej jako  $C_{36}H_{56}O_6$ . Wzór ten wymagał jednak potwierdzenia doświadczalnego, ponieważ nie było pewności czy cząsteczka saponiny buraczanej nie zawiera jeszcze jakiegoś trzeciego składnika, który wymykał się dotąd spod uwagi badaczy.

Dążąc do wyświetlenia tych spraw, pracowałem przez długi czas nad niezwykle uciążliwym i żmudnym oczyszczaniem saponiny buracza-



nej. Pomimo wielu prób nie doprowadziłem jej jednak do stanu chemicznej czystości z powodu licznych trudności, jakie nastęrczały własności saponiny buraczanej. Nie mogąc oczyścić całkowicie samej saponiny buraczanej, przeprowadziłem ją działaniem dwuazometanu w ester dwumetylowy. Przez zestryfikowanie wolnych grup wodorotlenowych w cząsteczce saponiny buraczanej osiągnąłem zasadniczą zmianę własności substancji, przede wszystkim rozpuszczalności, tak że pozbycie się domieszek nieorganicznych i doprowadzenie dwumetylowej pochodnej do stanu chemicznej czystości nie było już sprawą trudną. Wyniki analiz tej pochodnej potwierdziły wzór cząsteczkowy ( $C_{30}H_{50}O_6$ ), saponiny buraczanej, obliczony na podstawie wymienionych danych.

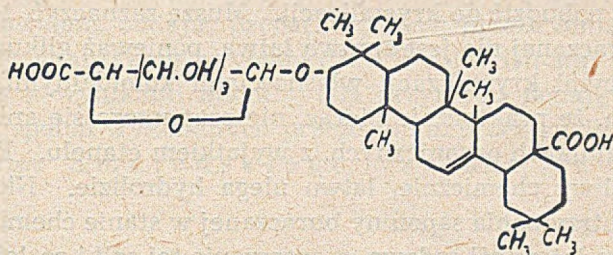
Pozostało jeszcze do udowodnienia, że otrzymany ester dwumetylowy jest istotnie normalną pochodną saponiny buraczanej, co dowodziłoby także, że w skład saponiny buraczanej prócz kwasu glikuronowego i kwasu oleanolowego nie wchodzi żaden inny składnik.

Badany ester dwumetylowy poddawałem hydrolizie alkalicznej. Produktami tej reakcji były: kwas glikuronowy i ester metylowy kwasu oleanolowego. Natomiast staranne poszukiwania jakiegokolwiek innego produktu dały wyniki negatywne, co dowodziło w sposób niezbity słuszności rozpoznania przez S m o l e ń s k i e g o saponiny buraczanej jako glikuronidu kwasu buraczano-żywicowego.

Ester metylowy kwasu oleanolowego otrzymany z hydrolizy dwumetylowej pochodnej saponiny buraczanej zidentyfikowałem przez porównanie jego własności z własnościami preparatu przygotowanego bezpośrednio z kwasu oleanolowego. W tym celu wolny kwas oleanolowy, który otrzymałem za pomocą hydrolizy saponiny buraczanej, poddałem acetylowaniu ażeby zabezpieczyć uwolnioną przez hydrolizę grupę wodorotlenową i dopiero produkt acetylowania zmetylowałem dwuazometanem. Otrzymany w ten sposób ester metylowy kwasu acetylo-oleanolowego po odszczepieniu gr. acetylowej dał produkt identyczny z produktem hydrolizy dwumetylowej pochodnej saponiny buraczanej. Ester metylowy kwasu oleanolowego otrzymałem także przez bezpośrednie metylowanie tego związku za pomocą dwuazometanu.

Jest rzeczą godną uwagi, że przez hydrolizę estru dwumetylowego saponiny buraczanej nie można odzyskać wolnej saponiny. Hydroliza ta prowadzi do wolnego kwasu glikuronowego i estru metylowego kwasu oleanolowego. Szybciej zachodzi więc hydroliza wiązania glikozydowego saponiny buraczanej od hydrolizy estrowo związanej grupy metylowej w kwasie oleanolowym. Obecność trzeciorzędowo związanej grupy karboksylowej w cząsteczce kwasu oleanolowego w myśl podanego przez R u z i c k ę wzoru tłumaczy to zjawisko.

Streszczając wyniki wszystkich dotychczasowych badań nad budową saponiny buraczanej możemy uznać za rzecz pewną, że należy jej przypisać wzór cząsteczkowy  $C_{30}H_{50}O_6$  oraz następujący wzór strukturalny:



C z ę ś ć d o ś w i a d c z a l n a.

Saponina buraczana surowa. Saponinę buraczaną wyodrębniałem z osadów zbierających się w zagrzewaczach soku dyfuzyjnego w cukrowniach nie stosujących defekacji wstępnej. Osady te mają zazwyczaj postać czarnej masy i, jak to wynika z szeregu wykonanych przeze mnie oznaczeń, zawierają od 12—22% saponiny buraczanej. Największą zawartość saponiny buraczanej miały osady pochodzące z cukrowni „Ciechanów”. Saponinę buraczaną wyodrębnia się z tych osadów przez ogrzewanie z kwasem solnym (Smoleński l. c.). Ma to na celu wydzielenie wolnej saponiny buraczanej, która w wyjściowym materiale znajduje się w postaci soli magnezowej. Po wykonaniu szeregu prób ustaliłem, że wydajność saponiny buraczanej jest zależna od stężenia kwasu solnego. Dla ilustracji podaję wyniki liczbowe kilku oznaczeń, wykonanych na materiale zawierającym 17% saponiny buraczanej:

stężenie kwasu solnego w %	0,1	0,2	0,5	2,5
wydajność saponiny buraczanej	0,8	1,5	17,0	17,0

Kwas solny o stężeniu wyższym od 0,5% daje preparaty mniej czyste i wobec tego do wyodrębnienia saponiny buraczanej używałem kwasu solnego 0,5% postępując w sposób następujący.

Materiał wyjściowy (100 g) ogrzewałem przez godzinę z 10-cio-krotną ilością kwasu solnego na łaźni wodnej. Następnie kwas solny odsącałem a osad, zawierający wolną saponinę buraczaną, przemywałem gorącą wodą do zaniku reakcji na  $Cl'$  i suszyłem w próżni w t.  $80^{\circ}$ . Z wysuszonego produktu (ok. 80 g) wyciągałem saponinę buraczaną przez kilkakrotne wygotowanie z 98% etanolem (250 ml), wyciąg zagęszczałem do suchości i suchą pozostałość suszyłem w próżni w t.  $80^{\circ}$ . Saponina buraczana wyodrębniona tym sposobem była bezpostaciowym ciałem stałym, miała barwę żółtawą, dawała się proszkować, topiła się w t. około  $210^{\circ}$  (z rozkładem), zawierała domieszki azotowe, po spaleniu pozostawiała popiół. Wydajność około 20 g.

Saponina buraczana oczyszczona. Pierwotnym moim zamiarem było oczyszczenie surowej saponiny buraczanej za pomocą krystalizacji z etanolu. Jednak plan zawiódł, ponieważ substancji tej nie zdołałem pobudzić do krystalizacji. Muszę zaznaczyć, że krystalizacja saponiny buraczanej nie jest sprawą łatwą, ponieważ glikuronid ten, poza niesprzyjającymi krystalizacji własnościami koloidalnymi, odznacza się jeszcze i tym, że praktycznie biorąc, nie rozpuszcza się ani w wodzie ani w rozpuszczalnikach organicznych, z wyjątkiem etanolu. Ponadto jest on bardzo wrażliwy chemicznie, łatwo ulega hydrolizie. Nie powiodły się także próby otrzymania saponiny buraczanej w stanie chemicznej czystości przez zamianę jej na sól sodową, oczyszczanie tej soli i rozłożenie obliczoną ilością kwasu.

Preparaty saponiny buraczanej, które były stosunkowo najczystsze i których używałem do badań opisanych w niniejszej pracy, otrzymywałem w sposób następujący. Surową saponinę buraczaną (20 g) wygotowywałem dwukrotnie z mieszaniną równych ilości eteru i benzenu (200 ml) poczym starannie przemywałem eterem i suszyłem w próżni. Tym sposobem usuwałem zanieczyszczenia organiczne, sama bowiem saponina nie rozpuszcza się ani w eterze ani w benzenie. Następnie wysuszony preparat w celu usunięcia zeń domieszek mineralnych, rozpuszczałem we wrzącym 90% etanolu (100 ml) i otrzymany roztwór pozostawiałem do powolnego ostygnięcia. Wydzielony bezpostaciowy osad saponiny buraczanej odsączałem (ciecz sączy się bardzo wolno) wygotowywałem z eterem i suszyłem. Opisane oczyszczanie za pomocą 90% etanolu i eteru powtarzałem dwa do trzech razy. Saponina buraczana otrzymana w ten sposób miała barwę biało-kremową, topiła się w t. 218° (rozkł.), nie zawierała zanieczyszczeń azotowych i po spaleniu pozostawiała tylko ślady popiołu (0,4840 g subst.: 0,0001 g popiołu to jest 0,02%). T. top. moich preparatów saponiny buraczanej oczyszczonej była zgodna z t. top. preparatów Smoleńskiego. Jednak moje preparaty miały niewątpliwie wyższy stopień czystości, ponieważ wykazywały wyższą skręcalność właściwą a mianowicie  $[\alpha]_D^{20} = 31,6^\circ$ ; (4,0555 g subst. w 100 ml etanolu); skręcalność właściwa preparatów Smoleńskiego była  $[\alpha]_D^{20} = 24,9^\circ$ . Nie można jednak pominąć milczeniem, że Smoleński w swoich pracach podawał, że udawało mu się otrzymywać saponinę buraczaną w stanie krystalicznym.

Analizy saponiny buraczanej oczyszczonej. Analizie saponiny buraczanej poświęcam osobny ustęp, ponieważ nastęczała ona duże trudności, silnie hamując rozwój pracy. Trudności te przypisuję zanieczyszczeniom mineralnym, zawartym w analizowanych preparatach saponiny buraczanej oraz temu, że saponina buraczana wyjątkowo trudno się spala, na co zwracał uwagę także Smoleński.

Oznaczając węgiel i wodór, nie otrzymywałem wyników zadowolających: zawartość węgla oznaczona doświadczalnie była zawsze mniejsza od zawartości tego pierwiastka wynikającej z obliczenia teoretycznego. Analizy własne kontrolowałem, oddając preparaty z serii przeze mnie analizowanych do analizy analitykom zawodowym. Wyniki ich nie były zgodne ani ze sobą ani z wynikami moimi. Dla przykładu podaję zestawienie wyników kilku spalań wykonanych przeze mnie, przez analityków zawodowych oraz przez Smoleńskiego, van der Haara i Rehorsa.

	% C	% H
Carl Tiedcke (Hamburg)	63,0 i 63,6	8,6 i 8,6
	64,5 i 64,3	8,7 i 8,9
B. Hepner (Warszawa)	64,0 i 64,4	8,7 i 8,9
	64,3	8,8
K. Smoleński	68,9	3,8
A. van der Haar	66,1	3,7
K. Rehorst	68,3	3,9
Wł. Kahl	65,1 i 65,1	3,6 i 3,2
Obliczono dla $C_{36}H_{56}O_{11}$	68,4	3,9

Oznaczenie grup kwasowych: 0,1158 g subst.: 3,6 ml 0,1 n KOH (etanol)

$C_{31}H_{51}/COOH/2$  obl.: 14,2%; otrzym. 13,8%.

Oznaczenie kwasu glikuronowego (metoda Lefevre'a): 1,4163 g subst. 0,0991 g  $CO_2$   
 $C_{36}H_{56}O_9$  obl. 30,7%; otrzym.: 30,7%.

**Ester dwumetylowy saponiny buraczanej.**  
 W doświadczeniach wstępnych stwierdziłem, że siarczan metylu w roztworze alkalicznym jak również metanol w obecności chlorowodoru nie nadają się do metylowania saponiny buraczanej. Pierwszy z tych odczynników powoduje całkowitą hydrolizę saponiny buraczanej, dając czysty kwas buraczano-żywicowy, a drugi hydrolizuje ją częściowo, nie tworząc jednak produktów metylowania. Natomiast dwuazometan reaguje z saponiną buraczaną bez powikłań, metylując obydwie jej grupy karboksylowe. Metylowanie dwuazometanem prowadziłem w sposób następujący: zawieszinę saponiny buraczanej (2 g) w eterze (100 ml) zadawałem eterowym roztworem (100 ml) dwuazometanu (0,75 g z nitrozometylouretanu) i pozostawiałem na 24 godzin w t. pok., od czasu do czasu skłócając mieszaninę. Następnie odsączałem niewielką ilość (ok. 5%) niezmienionego glikozydu, a produkt reakcji, znajdujący się w przesączu, wyodrębniałem przez oddestylowanie eteru. Otrzymany w ten sposób surowy ester dwumetylowy saponiny buraczanej miał postać jasno-żółtej, gęstej cieczy, która po zamieszaniu pręcikiem szklanym z wolna krzepła na masę krystaliczną (t. mięknięcia 135—140°), bardzo łatwo rozpuszczalną w etanolu, benzenie i eterze. Surowy produkt oczyszczałem przez krystalizację z wodnego etanolu. W tym celu skrzepnięty produkt (5 g) rozpuszczałem we wrzącym 96% etanolu (100 ml) i do otrzymanego roztworu dodawałem tyle gorącej

wody (zazwyczaj ok. 80 ml), aby powstał roztwór opalizujący. Z tego roztworu, po pozostawieniu go do powolnego stygnięcia, ester dwumetylowy saponiny buraczanej wydzieliał się po dłuższym staniu w postaci bezbarwnych igiełek o t. top. 146—148°. Niekiedy zamiast igiełek tworzyły się oleiste kropelki, które po pewnym czasie krzepły na gwiazdźście ułożone pęczki kryształów o t. top. zgodnej z t. top. kryształów igielkowatych. Wydajność ok. 70%.

Analiza: 4,280 mg subst.: 10,865 mg CO<sub>2</sub> i 3,570 mg H<sub>2</sub>O;

4,320 mg subst.: 10,920 mg CO<sub>2</sub> i 3,585 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>31</sub>H<sub>54</sub>O<sub>8</sub>/CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>/<sub>2</sub> obl.: 69,1% C i 9,2% H; otrzym.: 60,2% i 68,9% C; 9,3% i 9,3% H

Oznaczenie grup OCH<sub>3</sub>: 0,1697 g subst.: 0,1339 g AgJ

0,1393 g subst.: 0,1097 g AgJ

C<sub>31</sub>H<sub>54</sub>O<sub>8</sub>/CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>/<sub>2</sub> obl.: 9,4% OCH<sub>3</sub>; otrzym.: 10,4%; 10,4% OCH<sub>3</sub>.

Oznaczenie kwasu glikuronowego (metoda Lefevre'a): 0,5607 g subst.: 0,0365 g CO<sub>2</sub>;

C<sub>31</sub>H<sub>54</sub>O<sub>8</sub>/CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>/<sub>2</sub> obl.: 29,4%; otrzym.: 28,7%.

Hydrolyza estru metylowego saponiny buraczanej. Ester dwumetylowy saponiny buraczanej (4 g) rozpuszczałem w etanolu (100 ml) i otrzymany roztwór gotowałem przez 2 godziny z 0,5 n etanolem roztworem KOH (100 ml). Następnie mieszaninę oziębiałem, zobojętniałem 0,1 n kwasem solnym (fenoltaleina), rozcieńczałem wodą i wydzielony osad, po przemyciu wodą i wysuszeniu, krystalizowałem z metanolem. Otrzymany ester metylowy kwasu oleanolowego miał postać bezbarwnych igieł o t. top. 201°. T. top. nie ulegała obniżeniu po zmieszaniu preparatu z estrem metylowym kwasu oleanolowego otrzymanym przez metylowanie wolnego kwasu oleanolowego dwuazometanem. Wydajność ok. 90%.

Kwas acetylo-oleanolowy. Kwas oleanolowy (3 g) przygotowany przez hydrolizę kwaśną saponiny buraczanej według sposobu Smoleńskiego, zalewałem bezwodnikiem octowym (60 g) i otrzymaną mieszaninę gotowałem przez 1/2 godziny na łaźni piaskowej. Następnie oziębioną ciecz wylewałem do zimnej wody (1000 ml) i wydzielony krystaliczny osad (bezbarwne łuski) kwasu acetylo-oleanolowego przemywałem wodą, suszyłem w t. 105° i oczyszczałem przez krystalizację z kwasu octowego lodowatego i etanolu. Otrzymany preparat miał postać bezbarwnych igieł o t. top. 259°, co było zgodne z własnościami kwasu acetylo-oleanolowego, opisanego przez van der Haara i Rehorsa (l. c.). Wydajność ok. 90%.

Oznaczenie grupy acetylowej: 0,1642 g subst.: 6,5 ml 0,1 n KOH (etanol)

C<sub>30</sub>H<sub>47</sub>O<sub>2</sub>/OCOCH<sub>3</sub>/ obl.: 8,6%; otrzym.: 8,5%.

Oznaczenie grup CO<sub>2</sub>H: 0,1586 g subst.: 3,1 ml 0,1 n KOH (etanol)

C<sub>31</sub>H<sub>49</sub>O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>H/ obl.: 9,0%; otrzym.: 8,9%.

Kwas acetylo-oleanolowy otrzymywałem także stosując acetolizę saponiny buraczanej. Notatki z tych doświadczeń straciłem w czasie wojny i z tego powodu nie mogę opisać tej metody otrzymywania kwasu acetylo-oleanolowego w sposób dokładny. W ogólnych zarysach polegała ona na tym, że saponinę buraczaną ogrzewałem z nadmiarem kwasu octowego lodowatego, zaprawionego niewielką ilością stężonego kwasu siarkowego i nierozpuszczalny produkt reakcji (złożony z kwasu oleanolowego i jego acetylowej pochodnej) poddawałem uzupełniającemu acetylowaniu za pomocą nadmiaru bezwodnika octowego. Kwas acetylo-oleanolowy, otrzymywany tym sposobem (wydajność bardzo dobra) był identyczny z preparatem opisanym w poprzednim ustępie (t. top. czystych preparatów oraz ich mieszaniny były jednakowe 259°).

Ester metylowy kwasu acetylo-oleanolowego. Kwas acetylo-oleanolowy (5 g) rozpuszczałem w eterze (60 ml) i po dodaniu eterowego roztworu (100 ml) dwuazometanu (0.75 g) pozostawiałem roztwór w t. pok. na dłuższy czas. Wytworzony krystaliczny osad oczyszczałem za pomocą krystalizacji z etanolu, otrzymując lśniące blaszki o t. top. 223°, zgodnej z t. top. estru metylowego kwasu acetylo-oleanolowego, opisanego przez van der Haara i Rehorsta (l. c.).

Oznaczenie grupy acetylowej. : 0.1034 g subst. : 2.0 ml 0.1 n KOH (etanol)  
 $C_{31}H_{50}O_2/OCOCH_3$  obl. : 8.4%; otrzym. : 8.3%.

Ester metylowy kwasu oleanolowego. Ester metylowy kwasu oleanolowego otrzymywałem w sposób dwojaki: a) za pomocą odszczepienia gr. acetylowej od estru metylowego kwasu acetylo-oleanolowego i b) przez metylowanie wolnego kwasu oleanolowego dwuazometanem. Identyczność otrzymanych preparatów stwierdziłem przez dokładne porównanie ich własności. Preparaty te były także identyczne z estrem metylowym kwasu buraczano-żywicowego (oleanolowego) otrzymanym pod wpływem alkalicznej hydrolizy estru dwumetylowego saponiny buraczanej.

a) Ester metylowy kwasu acetylo-oleanolowego (4 g) rozpuszczałem w etanolu (100 ml) i otrzymany roztwór gotowałem przez pół godziny z 0.5 n etanolem roztworem KOH (100 ml). Następnie mieszaninę oziębiałem, zobojętniałem 0.1 n kwasem solnym (fenoloftaleina), rozcieńczałem wodą i wydzielony osad, po przemyciu wodą i wysuszeniu, krystalizowałem z metanolu. Otrzymany w ten sposób ester metylowy kwasu oleanolowego miał postać bezbarwnych igieł o t. top. 198°.

Analiza: 0.1406 g subst.: 0.4055 g  $CO_2$  i 0.1346 g  $H_2O$ ;  
 $C_{31}H_{50}O_3$  obl.: 79.1% C i 10.6% H; otrzym.: 78.6% C i 10.7% H.  
 Oznaczenie grupy  $OCH_3$ : 0.2228 g subst.: 0.1070 g AgJ;  
 $C_{30}H_{47}O_2(OCH_3)$  obl.: 6.6%  $OCH_3$ ; otrzym. 6.3%  $OCH_3$ .

b) Zawiesinę kwasu oleanolowego (4 g) w eterze (100 ml) po dodaniu eterowego roztworu (100 ml) dwuazometanu (0.7 g) oraz silnym wyklóceniu mieszaniny pozostawiałem na kilka godzin w t. pokojowej. Przezroczysty roztwór zagęszczałem a pozostałość krystalizowałem z metanolu. Otrzymane bezbarwne igiełki miały t. top. 201°, która nie ulegała obniżeniu po zmieszaniu preparatu zarówno z preparatem opisanym w poprzednim ustępie jak i z estrem metylowym kwasu oleanolowego, przygotowanym przez hydrolizę estru dwumetylowego saponiny buraczanej.

Oznaczenie grupy  $\text{OCH}_3$ : 0.1120 g subst.: 0.0550 g AgJ  
 0.1010 g subst.: 0.0498 g AgJ;  
 $\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{O}_2 (\text{OCH}_3)$  obl.: 6.6%  $\text{OCH}_3$ ; otrzym.: 6.5% i 6.5%  $\text{OCH}_3$ .

### Streszczenie

Po wielu bezowocnych próbach otrzymania saponiny buraczanej w stanie chemicznej czystości, co miało na celu definitywne ustalenie dotąd nieznanego wzoru cząsteczkowego tego glikuronidu, — autorowi udało się otrzymać w stanie chemicznej czystości krystaliczny ester dwumetylowy saponiny buraczanej (bezbarwne igły o t. top. 146—148°). Autor stwierdził ponadto, że pochodna ta pod wpływem alkalicznej hydrolizy nie daje żadnych innych produktów prócz metanolu, kwasu glikuronowego i estru metylowego kwasu oleanolowego. Wynik ten w całej pełni potwierdza słuszność poglądu Smoleńskiego, że saponina buraczana jest glikuronidem kwasu buraczano-żywicowego. Wreszcie przy uwzględnieniu badań Ruzicka nad budową kwasu oleanolowego (identycznego z kwasem buraczano-żywicowym), wydaje się rzeczą pewną, że saponinie buraczanej należy przypisać wzór cząsteczkowy  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_8$ , oraz wzór strukturalny podany na str. 121.

Zakład Techn. Og. Org. i Techn. Węglowodanów  
 Politechniki Warszawskiej

Otrzymano 23. II. 1949 r.

### PRZYPISY

- 1) K. Smoleński, Z. Physiol. Chem. 1911, 71. Roczniki Chemii 1935, 554.
- 2) K. Andrlík i E. Votoček, Neue Zeitschr. f. Zuckerrüben Ind. 1898, 39.
- 3) R. Kober, Sitzungsber. u. Abhdl. Naturforsch. Ges. Rostock 1913.
- 4) A. W. van der Haar, Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas 1927, 755. 5) K. Rehhorst, Ber. 1929, 519. 6) Power i Tutin, J. Ch. Soc. London, 1908, 891.
- 7) Fr. W. Dodge, J. Am. Ch. Soc. 1917, 39. 8) L. Ruzicka, Helv. Chim. Acta 1938, 1371. 9) Zenjiro Kitasato, Acta Phytochem. Tokio. 1939, 11.1—25.

**Researches of the beet-root saponin**

by

WŁADYSŁAW KAHL

After many unsuccessful experiments to obtain beetroot-saponin in a state of chemical purity, in order to establish definitely the hitherto unknown molecular formula of that glucuronid — the author obtained a crystalline dimethyl ester of beetroot-saponin in a state of chemical purity (colourless crystalline needles of 146—148° temperature of fusion). The author also states, that under the influence of an alkaline hydrolysis that derivative yields no other products but methanol, glucuronic acid and the methyl-ester of an oleanolic acid. This result confirms fully the correctness of S m o l e ń s k i's opinion that beetroot-saponin is the glucuronid of the beetroot-resinous acid. Finally considering the researches of R u z i c k a concerning the structure of the oleanolic acid (oleanolic acid is identical with the beetroot-resinous acid) it seems to be quite certain that the beetroot-saponin molecular formula is  $C_{36}H_{50}O_8$  and the structural formula that quoted on page 121.



## NITROWANIE 5,6-BENZOCHINOLINY

JAROSŁAW BÖHM

Przez nitrowanie 5,6-benzochinoliny otrzymano trzy izometryczne pochodne jednonitrowe: 3' — (57% wydajności) (I), 5' — (10%) (II) i 6' — (14%) (III), które rozdzielono przez krystalizację frakcjonowaną. Budowę nieznanymi izometrów II i III udowodniono przez syntezę.

W wyniku sulfonowania 5,6-benzochinoliny\*) otrzymałem produkty podstawienia pozycji 3'(55,3%) i 5'(9,7%)<sup>1,2</sup>. Badając w dalszym ciągu reguły bezpośredniego podstawiania w układzie 5,6-benzochinoliny, postanowiłem sprawdzić, jak przedstawia się sprawa w przypadku nitrowania tej zasady, ponieważ literatura podaje skąpe i niedokładne dane, dotyczące tego zagadnienia.<sup>3,4,5,6</sup>

Nitrowania 5,6-benzochinoliny dokonali po raz pierwszy Claus i Bessler<sup>3</sup>), działając mieszaniną dymiącego kwasu azotowego i stężonego kwasu siarkowego. Otrzymali oni z „wydajnością zadowalającą“ substancję o t. t. 165°, którą zredukowali za pomocą chlorku cynawego w kwasie solnym na aminę o t. t. 158°, tę zaś przez dwuazowanie przeprowadzili w odpowiedni fenol o t. t. 208—211°. Nie oznaczyli oni dokładnego położenia grupy NO<sub>2</sub> w związku otrzymanym, ale, ponieważ przez utlenienie jego powstał kwas chinolino-5,6-dwukarboksylowy, skonstatawali, że grupa nitrowa znajduje się w skrajnym pierścieniu benzenowym.

Hepner<sup>4</sup>) w pracy swej, poświęconej wyłącznie sprawie nitrowania 5,6-benzochinoliny, stwierdził, że pochodna jednonitrowa topnieje nie w 165°, jak podali Claus i Bessler<sup>3</sup>), lecz w 173°. Poza tym Hepner opisał „lepszy“ sposób nitrowania, samym kwasem azotowym dymiącym, ale niestety wydajności nie podał.

Przez nitrowanie 5,6-benzochinoliny mieszaniną dymiącego kwasu azotowego i stężonego kwasu siarkowego Hepner otrzymał z dużą wydajnością (93—94%) pochodną dwunitrową (t. t. 249°), którą zredukował chlorkiem cynawym w stężonym kwasie solnym na dwuaminę (t. t. 249°).

\*) W literaturze angielskiej i amerykańskiej nazywają ją często także benzo(f)chinoliną lub 1-azofenantrenem i stosują inne oznaczenie pozycji.

Ponieważ utlenienie dwuaminy dało znów kwas chinolino-5,6-dwukarboksylowy, Hepner stwierdził, że obie grupy nitrowe muszą znajdować się w tym samym, skrajnym pierścieniu benzenowym.

Położenie grupy  $\text{NO}_2$  w pochodnej jednonitrowej zostało ustalone przez Armita i Robinsona<sup>5)</sup>. W wyniku reakcji Skraupa z amino-5,6-benzochinoliną otrzymali oni „naftodwuchinolinę“ identyczną z tą, którą zsyntetyzowali metodą Skraupa z 1,6-naftylenodwuaminy, a więc grupa  $\text{NH}_2$  w amino-5,6 benzochinolinie zajmuje położenie 3'.

Mylnie podaną przez Clausa i Besselera oraz Armita i Robinsona temperaturę topnienia 3'amino-5,6-benzochinoliny ( $158^\circ$ ) skorygowałem w pracy poprzedniej ( $175,5\text{--}176,5^\circ$ )<sup>4)</sup>.

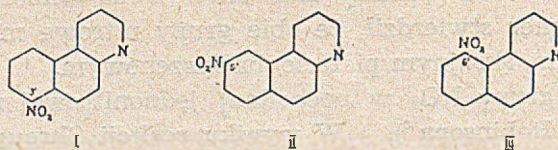
Clem i Hamilton<sup>6)</sup> nitrowali 5,6-benzochinolinę w stężonym kwasie siarkowym za pomocą dymiącego kwasu azotowego w temperaturze  $-15^\circ$ . Otrzymali oni pochodną 3'-nitrową (t. t.  $174^\circ$ ) z 40% wydajnością. Redukcja katalityczna dała aminę o t. t.  $175^\circ$  (90%).

Jak widać z zacytowanej literatury, wszyscy wspomniani autorzy wyodrębniali z punktów nitrowania 5,6-benzochinoliny tylko jeden izomer i to ze skąpą wydajnością. Sprawa ta od razu zwróciła moją uwagę, gdy w pracy nad sulfonowaniem 5,6-benzochinoliny<sup>2)</sup> zmuszony byłem, w celu identyfikacji jednego z związków, wykonać nitrowanie tej zasady. Postępując według wskazówek Hepnera, zauważyłem, że oprócz opisanego przez niego produktu nitrowania pozostaje duża ilość substancji topniejącej niżej i w szerokich granicach temperatur.

Własne doświadczenia nad reakcją nitrowania 5,6-benzochinoliny ograniczyłem na razie do pochodnych jednonitrowych. W celu uzyskania możliwie największej ich wydajności, wykonałem dwadzieścia kilka prób dla dobrania najlepszych warunków reakcji. Z prób tych uznałem za najkorzystniejszą tę, która polegała na wprowadzaniu suchego azotanu zasady do dziesięciokrotnie większej wagowo ilości stężonego kwasu siarkowego w temperaturach od  $-10$  do  $-5^\circ$ ; wydajność produktu wynosiła 98%. Użycie stechiometrycznych ilości kwasu azotowego i zasady zmniejszało do minimum możliwości powstawania pochodnych wielonitrowych i zapobiegało w znacznym stopniu reakcjom utlenienia.

Otrzymaną mieszaninę nitro-5,6-benzochinolin rozdzieliłem na składniki przez wielokrotną krystalizację frakcjonowaną zasad i ich soli z różnych rozpuszczalników.

W rezultacie otrzymałem 57% 3'-nitro-5,6-benzochinoliny o t. t.  $173,5\text{--}174^\circ$ , (I) 14% 6'-nitro-5,6-benzochinoliny o t. t.  $145\text{--}146^\circ$  (II) i 10% 5'-nitro-5,6-benzochinoliny o t. t.  $169\text{--}170^\circ$  (II). Razem otrzymałem 81% substancji już rozdzielonej; resztę stanowiły straty przy licznych operacjach oczyszczania. Obecności innych związków, poza wymienionymi, nie zaobserwowałem.



Pozycja grupy nitrowej w 3'-nitro-5,6-benzochinolinie oznaczona została już dawno<sup>5)</sup>. Otrzymanie 6'-nitro-5,6-benzochinoliny z 5-nitro-naftyloaminy-2 reakcją Skraupa opisali Clem i Hamilton<sup>6)</sup>, których publikacja z 1940 r. wyprzedziła moje analogiczne doświadczenia z 1939 r.

Budowę trzeciego izomeru ustaliłem w sposób następujący: Przez jego redukcję za pomocą chlorku cynawego w kwasie solnym otrzymałem odpowiednią aminę o t. t. 196—197° (pochodna acetylowa t. t. 229—231°). Z przyrządzonej w poprzedniej pracy<sup>1,2)</sup> 5'-hydroksy-5,-6-benzochinoliny, przez ogrzewanie w zatopionej rurze z siarczynem amonu i wodnym roztworem amoniaku do 230°, przeszedłem (z 20% tylko wydajnością) do 5'-amino-5,6-benzochinoliny, która okazała się identyczną z produktem redukcji trzeciego związku nitrowego.

Opisana tu reakcja Bucherera w temperaturze 160° zachodzi z nikłą tylko wydajnością. W 230° a nawet w 250° zachodzi nie całkowicie, gdyż oprócz smoły i aminy (20%) pozostaje dużo (20%) nieprzereagowanego fenolu.

Tak więc udowodniłem, że przy nitrowaniu 5,6-benzochinoliny, podobnie jak i przy sulfonowaniu, zostaje podstawiona przede wszystkim pozycja 3' a ubocznie 5'. Natomiast w odróżnieniu od reakcji sulfonowania, przy nitrowaniu powstaje nadto znaczna ilość pochodnej 6'.

Wynik ten jest w zgodzie z faktem, że dawno znana dwunitro-5,6-benzochinolina o t. t. 249°<sup>4)</sup>, została zidentyfikowana przez Clema i Hamiltona, jako 3',5'-dwunitro-5,6-benzochinolina.

Na zakończenie chcę podać, że redukcja 6'-nitro-5,6-benzochinoliny za pomocą chlorku cynawego w kwasie solnym nie przebiega tak prosto, jak w przypadku obu omówionych wyżej izomerów. Obok spodziewanej aminy (t. t. 156—157°) powstają znaczne ilości dwóch produktów (t. t. 110—111° i 219—220°) zawierających chlor. W literaturze chemicznej znane są już takie przypadki. Redukcja żelazem i kwasem octowym przebiega, zdaje się, bez reakcji ubocznych. Ponieważ ustalenie budowy tych nienormalnych produktów reakcji jest sprawa dość długa, stanowić ono będzie temat oddzielnej pracy.

Zbadanie przyczyn tworzenia soli zabarwionych tylko przez 3'-i 5'-amino-5,6-benzochinoliny a nie przez aminę 6' odkładam także do następnej pracy.

## Część doświadczalna.

**5,6-benzochinoline** otrzymywałem według opisu, który podałem w poprzedniej pracy<sup>2)</sup>. Ze 153 g suchej naftyloaminy-2, 100 g suszonego (6 godz. w 100°)  $As_2O_3$ , 215 g destylowanej (180—185°/19—22 mm) gliceryny i 200 g stęż.  $H_2SO_4$  otrzymałem po destylacji z parą przegrzaną 151,5 g (79%) produktu o t. t. 88—91°.

**Azotan 5,6-benzochinoliny** otrzymałem przez powolne wkroplenie 30 ml  $HNO_3$ ,  $d=1,42$  do zawiesiny 75 g zasady w 225 ml wody i krótkie ogrzanie roztworu z węglem; wysuszonej w 100—105° soli było 90 g (89%).

**Nitrowanie.** W 1—1,5 l kolbie z silnym mieszadłem mechanicznym i zabezpieczonej od dostępu wilgoci, ochładza się 900 g stęż.  $H_2SO_4$  dobrą mieszaniną chłodzącą. Po oziębieniu kwasu do —10° dosypuje się suchy, sproszkowany azotan 5,6-benzochinoliny w takim tempie, aby temperatura nie przekroczyła —5°; wsypanie 90 g azotanu zajmuje około 4 godz. Po upływie dalszych 30 min. potrzebnych do rozpuszczenia resztek azotanu, roztwór wylewa się do 4 l wody: osadu nie ma przy tym prawie wcale. Roztwór zadaje się 320 g NaOH rozpuszczonymi w 320 ml wody, chłodzi i strąca nadmiarem amoniaku. Po oziębieniu odsącza się żółty osad, przemywa i suszy w 105°; wydajność 82 g (98,3% licząc na produkt jednonitrowy), t. t. 130—170°.

**Rozdzielenie produktów nitrowania.** Przez cztero- lub pięciokrotną krystalizację z etanolu (lub metanolu) można wyodrębnić ponad 40% (z ogólnych 57%) 3'-nitro-5,6-benzochinoliny.

Pozostałą niżej i szeroko topniejącą mieszaninę zamienia się na chlorowodorki i krystalizuje z bezwodnego metanolu (lub etanolu), zawierającego trochę chlorowodoru: wypada trudno rozpuszczalny, prawie biały chlorowodorek 5'-nitro-5,6-benzochinoliny (około 6%).

Z pozostałego żółtego roztworu usuwa się alkohol, a mieszaninę chlorowodorków krystalizuje się z wody z małym dodatkiem kwasu solnego. W tych warunkach wypada większa część chlorowodorku 6'-nitro-5,6-benzochinoliny w postaci pięknych, prostych igieł.

Resztę nierozdzieloną najlepiej potraktować powtórnie jak mieszaninę pierwotną, ale w miarę zbliżania się do eutektyku potrójnego, frakcjonowanie staje się coraz trudniejsze. W celu uniknięcia pomyłek należy kontrolować t. t. każdej frakcji i porównywać z frakcjami już zidentyfikowanymi; sprawdzono, że temperatury topnienia mieszanin tych trzech izomerów dają silne depresje.

Przy powolnej krystalizacji z benzenu lub chloroformu (i in.) udaje się czasem otrzymać frakcję indywidualną, lecz nie stanowi to sposobu systematycznego rozdzielania.

**3'-Nitro-5,6-benzochinolinę** (t. t. 173,5 — 174°) opisałem już dawniej<sup>2)</sup>; uzupełniając poprzednie dane, podaję, że z gorących, stężonych roztworów benzenowych wypada w postaci prostych, żółtych igieł, a z roztworów bardziej rozcieńczonych, chłodniejszych — w postaci pięknych prostokątnych żółtych płytek; z acetonu krystalizuje w blaszkowatych igłach.

**5'-Nitro-5,6-benzochinolina**, t. t. 169—170°, jest ledwo żółtawa; z etanolu krystalizuje w długich cienkich igłach; rozpuszczalność w t. wrzenia wynosi ok. 2,55 g. w t. zwykłej — ok. 0,45 g. Z benzenu tworzy krótkie igły, często zrosnięte, inne niż izomer 3'. Chlorowodorek, siarczan i azotan pochodnej 5'-nitrowej są trudniej rozpuszczalne od odpowiednich soli obu pozostałych izomerów.

$C_{13}H_8O_2N_2$	obliczono	C 69,63%	H 3,60%	N 12,50%
	znaleziono	69,78	3,89	12,64

**6'-Nitro-5,6-benzochinolina** o t. t. 145—146° tworzy z etanolu jasno żółte blaszki; rozpuszczalność w t. wrzenia ok. 11 g. Z benzenu krystalizuje w słupkach lub igłach, ale innych, niż izomery 3' i 5'.

$C_{13}H_8O_2N_2$	obliczono	C 69,63%	H 3,60%	N 12,50%
	znaleziono	69,54	3,80	12,61

**5'-amino-5,6-benzochinolina**. 1 g. nitrozwiązku zredukowałem za pomocą 6 g kryst.  $SnCl_2$  i 8 ml stężonego kwasu solnego, jak opisałem dawniej dla izomeru 3'<sup>2)</sup>. Otrzymałem 0,79 g (91%) aminy w postaci kremowego proszku. Krystalizuje ona z etanolu w żółtawych igłach a z benzenu, w którym jest kilkakrotnie trudniej rozpuszczalna, w słupkach; t. t. 196—197°.

$C_{13}H_{10}N_2$	obliczono	N 14,43%
	znaleziono	14,69

Z kwasami tworzy sole silnie zabarwione: w roztworach rozcieńczonych — żółte a w stężonych — czerwone.

**Acetylo-5'-amino-5,6-benzochinolina**. 0,25 g aminy acetylowane 2 ml bezwodnika octowego na łaźni wodnej dało prawie teoretyczną ilość pochodnej acetylowej. Krystalizowana z wody, w której jest bardzo trudno rozpuszczalna, tworzy drobne białe blaszki o t. t. 229—231° z rozkładem.

$C_{15}H_{12}ON_2$	obliczono	N 11,87%
	znaleziono	11,91

**5'Amino-5,6-benzochinolina** reakcją Bucherera z odpowiedniego fenolu. 1 g sproszkowanej 5'-hydroksy-5,6-benzochinoliny, 1,5 g siarczynu amonu i 2 ml 25% amoniaku ogrzewano w rurze zatopionej przez 8 godzin w 230°. Po ostygnięciu w rurze było nikłe nadciśnienie, a po otworzeniu rury stwierdzono obecność znacznych ilości  $H_2S$ . Częściowo zesmoloną zawartość rury wytrawiono ok. 100 ml 2% kwasu solnego na gorąco; pozostała czarna sproszkowata substancja (0,3 g). Kwaśny roztwór wyklócono

z węglem: czerwono brunatny przesącz zadano stężonym KOH do reakcji alkalicznej na lakmus; suchego zasadowego produktu otrzymano 0,57 g (topnieje niecałkowicie do 200°). Po wygotowaniu z 10 ml 10% KOH (dla usunięcia fenolu) pozostało 0,28 g substancji brązowej o t. t. 188—193°. Po krystalizacji z rozcieńczonego etanolu z węglem otrzymano 0,21 g (21%) 5'-amino-5,6-benzochinoliny w postaci żółtawych igieł o t. t. 195—196°. Zmieszana z substancją otrzymaną przez redukcję związku nitrowego o t. t. 169—170° nie daje depresji temperatury topnienia.

$C_{13}H_{10}N_2$  obliczono N 14,43%  
znaleziono 14,50

**6'-Nitro-5,6-benzochinolina metodą Skraupa.** 5 g 8-nitronaftylodiaminy-2 (t. t. 102—103°<sup>7,8,9</sup>), 10 g bezwodnej gliceryny, 4 g  $As_2O_5$  i 5 ml stężonego  $H_2SO_4$  dobrze zmieszano przez wstrząsanie i ogrzewano w łaźni ze stopem Wooda przez 5 godzin w 130—140°. Produkt reakcji rozcieńczono wodą do ok. 150 ml zagotowano i przesączono a pozostałość wytrawiono jeszcze dwukrotnie po 25 ml 3%  $H_2SO_4$ . Pomimo oczyszczenia przesączu 1 g węgla aktywnego, następnego dnia znaleziono na dnie kolby jeszcze trochę smół, które oddzielono. Po zalkalizowaniu przesączu 30% KOH otrzymano czarno brunatny, mulisty osad (po wysuszeniu 4,3 g). Przez krystalizację z etanolu a potem z benzenu otrzymano 2,67 g (45%) 6'-nitro-5,6-benzochinoliny w postaci brudno żółtawych graniastostupów o t. t. 145—146°.

Temperatura topnienia mieszaniny tego związku z produktem nitrowania 5,6-benzochinoliny topniejącym w 145—146° nie wykazała żadnego obniżenia.

$C_{13}H_8O_2N_2$  obliczono N 12,50%  
znaleziono 12,56

Praca niniejsza wykonana była w Zakładzie Chemii Organicznej Politechniki Warszawskiej w latach 1938—1939. We wrześniu 1939 r. gotowa do druku praca, notatki i substancje uległy zniszczeniu w czasie pożaru Zakładu.

Nitrowanie i rozdzielenie mieszaniny izomerów powtórzyłem w latach 1943—1944 w laboratorium jednej z warszawskich fabryk farmaceutycznych. Wyniki pracy uległy powtórnie zniszczeniu w okresie powstania.

## PRZYPISY:

- 1) J. Böhm, *Roczniki Chem.* **18**, 389 (1938).
- 2) J. Böhm, *l. c.* **19**, 109 (1939).
- 3) A. Claus i H. Bessler, *J. prakt. Chem.* (2) **57**, 49 (1898).
- 4) M. Hepner, *Monatsch.* **27**, 1045 (1906).
- 5) J. W. Armit i R. Robinson, *J. Chem. Soc.* **127**, 1604 (1925).
- 6) W. J. Clem i C. S. Hamilton, *J. Am. Chem. soc.* **62**, 2349—53 (1940).
- 7) P. Friedländer i S. Szymański, *Ber.* **25**, 2077 (1892).
- 8) Hirsch, *D. R. P.* 57491 (*Frdl.* **3**, 508).
- 9) G. T. Morgan i S. Chazan, *J. Soc. Chem. Ind.* **41**, 1 (1922).

## Nitration of 5,6-benzoquinoline

by

JAROSŁAW BÖHM

Nitration of 5,6-benzoquinoline by introducing the dry nitrate of the base to the conc. sulfuric acid at  $-10$  to  $-5^{\circ}\text{C}$  results in a mixture of three mononitro isomers. They were isolated as free bases by fractional crystallisation from ethyl alcohol and, as hydrochlorides by their different solubilities in anhydrous ethyl alcohol and water.

They were: 3'-nitro-5,6-benzoquinoline, m. p.  $173,5-174^{\circ}$  (57%), 5'-nitro-5,6-benzoquinoline, m. p.  $169-170^{\circ}$  (10%), and 6'-nitro-5,6-benzoquinoline, m. p.  $145-146^{\circ}$  (14%). 3'-Nitro derivative is already known<sup>2,5,4,5,6</sup>), and 6'-nitro-5,6-benzoquinoline was more recently prepared by Skraup reaction<sup>6</sup>) The exact structure of 5'-nitro-benzoquinoline was determined by synthesising it from 5'-hydroxy-5,6-benzoquinoline with ammonium sulphite and ammonia in a sealed tube at  $230^{\circ}$  (the Bucherer method).

---

The work was completed in 1939 but the results were lost during the enemy action. They were reproduced in 1943—44 in a laboratory of a pharmaceutical factory, but lost again in 1944 during the second battle of Warsaw. Finally, the experimental part was once more reproduced in 1948.

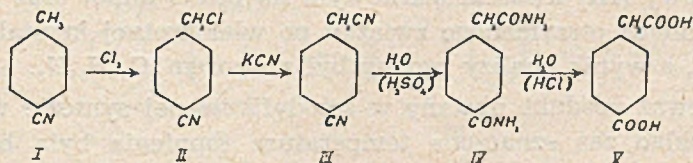
## O UBOCZNYM PRODUKCIE SYNTEZY KWASU HOMOTEREFTALOWEGO

JANINA DŻUŁYŃSKA

Udowodniono, że produkt uboczny syntezy kwasu homotereftalowego jest *p, p'*α-trójcyjano-dwubenzylem

### I. Część ogólna

Najlepszą ze wszystkich znanych metod otrzymywania kwasu homotereftalowego jest metoda Mellinghoffa<sup>1)</sup>. Syntezę tę wyraża następujący schemat:



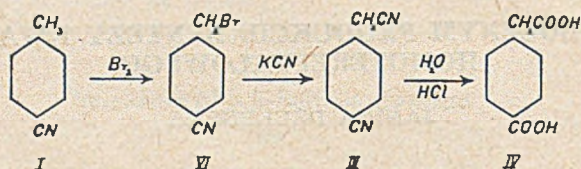
Produktem wyjściowym syntezy jest *p*-cyjanotoluen (I). Związek ten, poddany działaniu chloru, przechodzi w *p*-cyjano- $\omega$ -chlorotoluen (II). Przejście połączenia II w dwunitryl kwasu homotereftalowego (III) uskutečnił Mellinghoff działaniem cyjanku potasu. Otrzymany w ten sposób dwunitryl (III) został poddany zmydleniu w dwóch etapach: pod działaniem stężonego kwasu siarkowego na zimno powstawał dwuamid homotereftalowy (IV), który następnie przez gotowanie z 25% kwasem solnym przekształcał się w kwas homotereftalowy (V).

Nad udoskonaleniem tej metody, a więc polepszeniem wydajności oraz uproszczeniem sposobu postępowania, pracowała w r. 1934/35 w Zakładzie Chemii Organicznej U. J. K. Pałuchówna<sup>2)</sup>. W odróżnieniu od postępowania Mellinghoffa poddała ona *p*-cyjanotoluen (I) bromowaniu. Zmiana ta znajduje uzasadnienie w większej ruchliwości bromu w reakcjach podstawiania chlorowca. Otrzymany w powyższy



sposób p-cyano- $\omega$ -bromotoluen (VI) poddano działaniu cyjanku potasu, a wytworzony dwunitryl (III) zmydlono w jednej operacji na kwas homotereftalowy przez ogrzewanie z 20% kwasem solnym. W ten sposób postępowanie uległo znacznemu uproszczeniu.

Cykl reakcji w powyższej modyfikacji przedstawia następujący schemat:



Tab. A

Zarówno podczas syntezy Mellinghoffa, jak też w przytoczonej jej modyfikacji, występował stale pewien produkt uboczny. Mellinghoff nie badał bliżej tego związku z powodu otrzymywania znikomo małych jego ilości. Podaje jedynie, że otrzymywał go, gdy zmydlał nityryl homotereftalowy (III) kwasem siarkowym na nityryl amid, oraz że temperatura topnienia otrzymanego związku po wielokrotnej krystalizacji wynosiła  $180^\circ$ , a wynik analizy zgodny był z wzorem  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_3$ .

Ponieważ produkt uboczny w zmodyfikowanej syntezie wykazywał podobny skład, zaś oznaczona temperatura topnienia była bardzo podobna ( $178^\circ$ ), było wysoce prawdopodobne, że otrzymany produkt był identyczny ze związkiem opisanym już przez Mellinghoffa pomimo otrzymania go w innym, bo we wcześniejszym stadium syntezy (VI—III).

Związek ten występował w postaci żółtej, krystalicznej substancji w ilości 1 g na 20 g użytego p-cyjanotoluenu w reakcji i krystalizował z alkoholu w pięknych, jasnożółtych, romboedrycznych kryształkach.

Celem ustalenia budowy ubocznego produktu syntezy kwasu homotereftalowego (t. t.  $178^\circ$ ) zajęłam się przede wszystkim ustaleniem składu elementarnego. Wyniki analiz potwierdziły wzór  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_3$ .

Charakter funkcji trzech atomów azotu zawartych w cząsteczce związku ustaliłam w następujący sposób. Z uwagi na warunki reakcji było prawdopodobne, że conajmniej dwa atomy azotu występują w grupach — CN (produkt wyjściowy:  $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CN}$ ). W tym przypadku hydroliza związku winna była prowadzić do odpowiedniego kwasu karbowego, którego analiza mogła rozstrzygnąć o ilości pierwotnie obecnych grup cyjanowych. Zmydlenie związku  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_3$  przez ogrzewanie

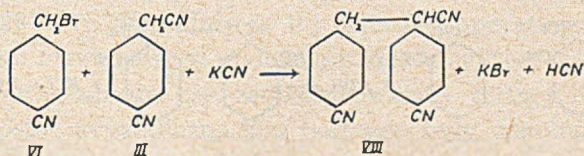
ze stężonym kwasem solnym w zatopionej rurze do temp. 150° dało w wyniku produkt pięknie krystalizujący z wody w postaci białych, pryzmatycznych kryształów o t. t. 287°.

Związek nie zawierał azotu i posiadał własności kwasowe. Analiza na węgiel i wodór odpowiadała dokładnie wzorowi  $C_{17}H_{14}O_6$ , z czego wynikało, że w procesie zmydlania reagowały trzy grupy cyjanowe w myśl równania:



Stwierdzenie obecności trzech grup cyjanowych pozwala przedstawić budowę wspomnianego związku za pomocą rozwiniętego wzoru  $C_{14}H_{11}(CN)_3$ . Jest to zatem trójcyjanek odpowiadający węglowodorowi  $C_{14}H_{14}$ , posiadającemu stosunek C:H charakterystyczny dla węglowodorów o dwóch pierścieniach benzenowych nieskondensowanych (ogólny wzór  $C_n H_{2n-14}$ ). Z rachunku węgla wypada, że związek zawiera jeszcze dwa atomy węgla nie znajdujące się w pierścieniu.

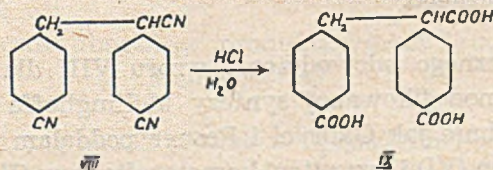
Rozważania te wskazały drogę do rozwiązania zagadnienia budowy. Badany związek powstaje z p-cyano- $\omega$ -bromotoluenu (VI) obok p-cyano- $\omega$ -cyjanotoluenu (III) (dwunitrylu homotereftalowego). Może zatem być produktem kondensacji wspomnianych substancji, zachodzącej pod wpływem cyjanku potasu w myśl schematu:



Tab. B

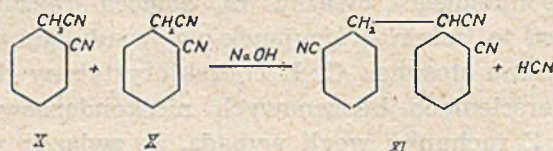
Związek VIII posiada wzór sumaryczny  $C_{17}H_{11}N_3$ , jest trójcyjankiem. W przypadku słuszności przyjętego założenia — będzie to p,p',  $\alpha$ -trójcyjano-dwubenzyl.

Dla produktu hydrolizy  $C_{17}H_{14}O_6$  wynika stąd wzór strukturalny IX; będzie to kwas p,p',  $\alpha$ -dwubenzylotrójkarboxyowy.



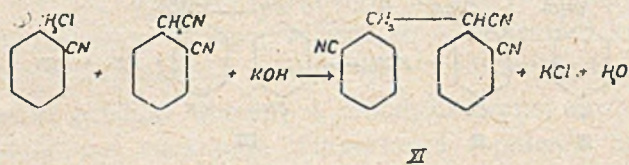
Tab. C

W literaturze chemicznej jest opisany związek o typie budowy VIII, różniący się jedynie tym, że dwie grupy cyjanowe, związane bezpośrednio z pierścieniem aromatycznym, znajdują się w pozycji orto względem łańcucha alifatycznego, a nie w pozycji para jak w związku VIII. Połączenie to o wzorze XI (p. niżej) otrzymali ubocznie Gabryel i Posner<sup>3)</sup> w reakcji benzoilowania dwunitrylu kwasu homoftalowego X. Według autorów powstanie trójnityrylu XI ma źródło w autokondensacji dwunitrylu, przebiegającej pod wpływem zasadowego ośrodka reakcji benzoilowania.



Tab. D

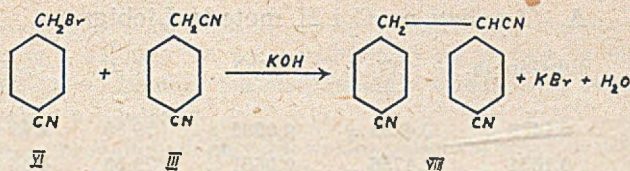
Gabryel i Posner udowodnili wzór XI za pomocą następującej syntezy<sup>4)</sup>:



Tab. E

Wynikiem tej syntezy było otrzymanie związku krystalicznego C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub> o t. t. 114°, pod każdym względem identycznego z wspomnianym produktem ubocznym benzoilowania. Autorowie badali także przebieg hydrolizy trójcyjanku XI na odpowiedni kwas, tutaj jednak natknęli się na komplikacje, spowodowane sąsiedztwem grup cyjanowych i środkowego łańcucha alifatycznego.

Celem ostatecznego udowodnienia wzoru VIII dla produktu otrzymanego podczas zmodyfikowanej syntezy Mellinghoffa przystąpiłam do jego syntezy. Podobnie jak Gabryel i Posner poddałam kondensacji p-cyano- $\omega$ -bromotoluen (VI) i dwunitryl homotereftalowy (III) w obecności alkoholowego roztworu wodorotlenku potasu.



Tab. F

W wyniku kondensacji otrzymałem związek o składzie  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_3$ , prawie nierozpuszczalny w eterze, krystalizujący z alkoholu w postaci białych kryształów o t. t. 178—179°. Temperatura topnienia mieszaniny tego związku z ubocznym produktem syntezy nie wykazała depresji.

Porównanie własności fizycznych, jak rozpuszczalność i temperatura topnienia, a przede wszystkim brak depresji przemawiały za identycznością obu związków. Zastanawiająca jednak była różnica w barwie, uboczny produkt posiadał bowiem żółtą barwę nawet po kilkakrotnej krystalizacji, podczas gdy produkt syntetyczny był zupełnie bezbarwny.

Aby upewnić się, że oba związki są identyczne, przeprowadziłam z produktem syntezy reakcję hydrolizy kwasem solnym (Tab. C). Otrzymałam substancję o charakterze kwasowym oraz składzie  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_6$ . Związek topił się w 287°, tj. dokładnie w tej samej temperaturze, co produkt hydrolizy związku otrzymanego ubocznie podczas syntezy kwasu homotereftalowego; w mieszaninie nie zaobserwowałam żadnej depresji. Rozpuszczalność i postać krystaliczna obu połączeń były zupełnie jednakowe; oba kwasy były bezbarwne.

Na tej podstawie identyczność syntetycznego p,p', $\alpha$ -trójcyjanodwubenzylu (VIII) i ubocznego produktu otrzymanego podczas zmodyfikowanej syntezy Mellinghoffa należy uważać za niewątpliwą. Zabarwienie jest widocznie przypadkowe i pochodzi z obecności jakiejś barwnej domieszki, ilościowo nikłej i dzięki temu nie wpływającej na temperaturę topnienia ani też na wyniki analizy; własnej barwy związek VIII nie posiada.

## II. Opis doświadczeń

### Badania analityczne ubocznego produktu zmodyfikowanej syntezy Mellinghoffa.

Wykonałam szereg analiz produktu, oczyszczonego przez dwukrotną krystalizację do stałej temperatury topnienia. Wyniki tych analiz były następujące:

## A. Analizy na C i H metodą Liebiga.

	substancja	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	%C	%H
I.	0,1478 g	0,4294 g	0,0585 g	79,30	4,43
II.	0,1631 „	0,4756 „	0,0661 „	79,53	4,53
III.	0,1568 „	0,4572 „	0,0618 „	79,52	4,46
IV.	0,1520 „	0,4416 „	0,0600 „	79,23	4,42

Dla C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub> obliczono C 79,34% H 4,41% N 16,35%

## B. Analizy na azot metodą Dumasa.

	substancja	cm <sup>3</sup> N	ciśn.	temp.	% N
I.	0,1496	22,4	731,1 mm	23,5°	16,43
II.	0,1512	22,2	725,1 „	22,5°	16,03

## Hydroliza ubocznego produktu zmodyfikowanej syntezy Mellinshoffa.

W grubościennej rurze jenajskiej umieściłam 0,89 g produktu ubocznego i 9 ml stężonego kwasu solnego. Zatopioną rurę ogrzewałam w piecu Cariusa przez 3 godz. w temperaturze 147—151°. Po ostygnięciu zawartość rury składała się z białych kryształków i żółtawej cieczy. Po odsączeniu, przemyciu stężonym kwasem solnym i osuszeniu w próżni, otrzymałam 1,10 g związku o t. t. 281—283° (w bloku Thielego).

Oczyszczanie surowego produktu: 0,97 g surowego produktu rozpuściłam w 1000 ml wrzącej wody. Rozpuszczanie następowało powoli, przy czym roztwór pozostał nieco mętny. Po przesączeniu pozostawiłam przezroczysty płyn na 20 godzin w temperaturze pokojowej. Na dnie wykryształizował biały osad. Kryształy pod mikroskopem przedstawiały się w postaci dobrze wykształconych, krótkich, grubych przyzmatów, w kształcie wieka trumny. Po odsączeniu i osuszeniu w próżni, otrzymałam 0,72 g kryształów prawie bezbarwnych o t. t. 287°.

Próba Lassaigne'a na obecność azotu wypadła ujemnie.

## Analiza:

0,0997, 0,1070 g subst.:	0,2378,	0,2543 g CO <sub>2</sub> i	0,0412,	0,0437 g H <sub>2</sub> O.
Obl. dla C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> O <sub>6</sub>	C 64,97	H 4,46		
Znal.	„ 65,05,	64,82 „	4,62,	4,57

## Synteza p, p', α-trójcyjano-dwubenzylu

P-cyjano-toluen sporządziłam wg przepisu Org. Synth. IV, 69 (1925) z małymi zmianami. Produktem wyjściowym tej reakcji była p-toluidyna, z której po zdwu-

azowaniu, a następnie reakcji Sandmeyera, uzyskałam p-cyjanotoluen w postaci cieczy, wrzącej w t. 91—91,5<sup>0</sup>/10 mm, zestalającej się szybko na białą krystaliczną masę o t. t. 25,5—27<sup>0</sup>. Produkt ten otrzymałam z wydajnością 61,9% w odniesieniu do użytej w reakcji p-toluidyny.

P-cyano- $\omega$ -bromotoluen przygotowałam sposobem opartym częściowo na metodzie Bansego<sup>4)</sup>, częściowo zaś na przepisie Casego<sup>5)</sup>, działając bromem na p-cyjanotoluen w odbitym świetle słonecznym.

Uzyskany przeze mnie w postaci białych kryształów p-cyano- $\omega$ -bromotoluen topił się po przekryształowaniu z alkoholu w t. 114—115<sup>0</sup>. Wydajność wahała się w granicach 52,6—53,3%.

Dwunitryl homotereftalowy przyrządziłam działaniem cyjanku potasu na p-cyano- $\omega$ -bromotoluen, posługując się przepisem opracowanym przez Paluchównę<sup>6)</sup>. Surowy produkt oczyściłam przez destylację w próżni; uzyskałam dwunitryl w postaci żółtawej cieczy, zestalającej się natychmiast na prawie białą masę o t. t. 102—104,5<sup>0</sup> z wydajnością 46,3% w odniesieniu do wyjściowego p-cyano- $\omega$ -bromotoluenu.

Kondensacja: 7,36 g p-cyano- $\omega$ -bromotoluenu (0,04 M) wraz z 5,33 g dwunitrylu homotereftalowego (0,04 M) rozpuściłam przez ogrzanie do wrzenia w 150 ml bezw. alkoholu. Po ostygnięciu do przejrzystego roztworu dodawałam porcjami, chłodząc lodem, 15 ml 15% roztworu wodorotlenku potasu (0,04 M) w bezwodnym alkoholu metylowym. Pod koniec reakcji zaczął wydzielać się w małej ilości jasny, krystaliczny osad, po dodaniu zaś ostatniej porcji KOH pozostało trwale brunatne zabarwienie. Po 40-godzinnym staniu barwa cieczy zmieniła się na jasno-wiśniową i osadu przybyło. Płyn wykazywał względem lakmusu reakcję obojętną. Po przemyciu kryształków oziębionym bezwodnym alkoholem i osuszeniu w próżni, otrzymałam 9,25 g blado różowego krystalicznego produktu.

Oczyszczanie produktu surowego: celem usunięcia wytworzonego w czasie reakcji bromku potasu, zadałam całą ilość produktu surowego 25 ml ciepłej wody. Po odsączeniu i osuszeniu w próżni, otrzymałam 5,30 g produktu barwy jasno-szarej o t. t. 138—154<sup>0</sup>. Przeprowadzone próby krystalizacji wykazały, że najlepiej do tego celu nadaje się stężony kwas octowy.

2,00 g produktu surowego rozpuściłam w 14 ml stęż. kwasu octowego, ogrzewając na łaźni wodnej. Po 7-godzinnym staniu na dnie osiadły białe kryształy, które zebrałam na lejku Schotta, przemyłam oziębionym stężonym kwasem octowym, wycisnęłam na talerzu i osuszyłam w próżni. Uzyskałam 0,83 g produktu o t. t. 176—177<sup>0</sup>, który przekryształizowałam powtórnie w powyżej opisany sposób. Ostatecznie otrzymałam z 2,00 g surowego produktu 0,35 g białych kryształów o t. t. 178—179<sup>0</sup>.

Z przesączu po surowym produkcie, zadany wodą, uzyskałam po oczyszczeniu drogą trzykrotnej krystalizacji jeszcze 0,29 g białych kryształów o t. t. 177—178<sup>0</sup>.

Łącznie otrzymałam 0,64 g p,p',  $\alpha$ -trójcyjano-dwubenzylu; wnosząc z wydajności krystalizacji, z reszty produktu surowego powinnam była otrzymać 0,58 g, zatem w sumie 1,22 g, co stanowi 12,6% wyd. teoret.

#### A n a l i z a.

0,1537,	0,1442 g subst. : 22,7,	20,9 ml	N/748,0,	747,6 mm;	22,5	24,0"
C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub>	Obl. N. 16,35	Znal. N 16,61,		16,22.		

Otrzymany produkt w mieszaninie ze związkiem uzyskanym przy zmodyfikowanej syntezie Mellinghoffa topił się w temperaturze 178—179°, nie wykazywał zatem żadnej depresji.

#### H y d r o l i z a s y n t e t y c z n e g o t r ó j c y j a n k u.

0,19 g p,p',  $\alpha$ -trójcyjano-dwubenzylu o t. t. 178—179° umieściłam w grubociennej rurze jenańskiej wraz z 5 ml stęż. kwasu solnego; rurę ogrzewałam w piecu Cariusa przez 3 godziny w temperaturze 147—150°, po czym zawartość rury odparowałam prawie do suchości i osuszyłam w próżni.

Otrzymałam 0,35 g produktu w postaci żółtawej masy, którą po sproszkowaniu zadałam 250 ml wody i ogrzałam do wrzenia. Produkt nie rozpuścił się całkowicie; pozostała część trudno rozpuszczalna, od której oddzieliłam roztwór przez dekantację. Ostatecznie, postępując jak w poprzednio opisanej hydrolizie, otrzymałam kwas p,p',  $\alpha$ -dwubenzylotrójkarbonowy w postaci prawie bezbarwnych kryształów o t. t. 288—289° (w bloku Thielego), w ilości 0,14 g, co stanowi 60% wydajności w odniesieniu do użytego p,p',  $\alpha$ -trójcyjano-dwubenzylu. W obrazie mikroskopowym widoczne były kryształy pryzmatyczne w kształcie wieka trumny obok nielicznych graniastych ziarenek.

Otrzymany kwas topił się zarówno sam jak i w mieszaninie z produktem hydrolizy związku otrzymanego ubocznie podczas syntezy kwasu homotereftalowego w t. 288—289°, nie wykazywał zatem żadnej depresji.

### III. S t r e s z c z e n i e w y n i k ó w p r a c y.

W toku niniejszej pracy:

1. zbadano własności i przemiany ubocznego produktu syntezy kwasu homotereftalowego.
2. wyodrębniono jako produkt hydrolizy powyższego związku kwas trójkarbonowy C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub> o t. t. 287°;

3. udowodniono za pomocą syntezy, że związek o t. t. 178° jest p,p'- $\alpha$ -trójcyjanodwubenzylem, zaś kwas trójkarbonowy kwasem p,p'- $\alpha$ -dwubenzylotrójkarbonowym.

Niniejszą pracę wykonałam w Zakładzie Chemii Organicznej U.J.K. we Lwowie w r. 1938 pod kierownictwem zmarłego prof. dra Romana Małachowskiego, któremu zawdzięczam wiele cennych rad i wskazówek.

Otrzymało 23. XII. 1949

#### PRZYPISY

1. Banse G.: Ber. 27, 2169 (1894).
2. Case F.: Journ. Am. Soc. 47, 1143 (1925).
3. Gabryel S., Posner T.: Ber. 27, 835 (1894).
4. Gabryel S., Posner T.: Ber. 27, 2492 (1894).
5. Mellinghoff F.: Ber. 22, 3210 (1889).
6. Paluchówna I.: Praca magisterska wykonana w II. Inst. Chemii U. J. K. we Lwowie (1935).

### The chemical composition of a byproduct, appearing during the synthesis of homoterephthalic acid

by

JANINA DŻUŁYŃSKA

The properties and reactions of a by-product, appearing during the synthesis of homoterephthalic acid, and having a melting point of 178°, were investigated. By hydrolysis of this product, a tricarboxylic acid  $C_{17}H_{14}O_6$  with a melting point 287° was obtained.

It was shown by means of a synthesis that the product with m. p. 178° is p,p'- $\alpha$ -tricyanodibenzyl whereas the tricarboxylic acid is p,p'- $\alpha$ -dibenzyl-tricarboxylic acid.



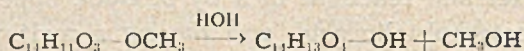
## SYNTEZA LAKTONU SUBSTANCJI MACIERZYTEJ JANGONINY \*)

ZDZISŁAW MACIEREWICZ

Autor zsyntetyzował lakton substancji macierzystej jangoniny wychodząc z kwasu  $\beta$ -chloro-cynamenylo-akrylowego. Otrzymany związek okazał się  $\alpha'$ -p-metoksy-styrylo- $\alpha$ -metoksy- $\gamma$ -pyronem.

W roku 1874 *Noeltिंग i Kopp*<sup>1)</sup> wydzielili z wyciągu alkoholowego korzeni *Macropiper methysticum jangoninę*, związek krystalizujący w postaci zielonkavo-żółto zabarwionych pryzmatów o t. t. 154°.

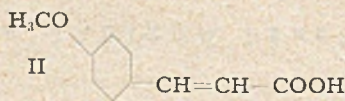
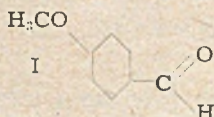
Według *Winzhemera*<sup>2)</sup> zawartość tego produktu w surowym korzeniu nie przekracza 0,184%, to też otrzymanie większych ilości związku nastęrcza duże trudności. Mimo to udało się wspomnianemu badaczowi ustalić wzór sumaryczny:  $C_{15}H_{14}O_4$ , stwierdzić laktonowy charakter jangoniny, oraz obecność dwóch grup metoksyłowych i wiązania podwójnego, łatwo ulgającego redukcji. Dalsze badania *Winzhemera* doprowadziły, przez zmydlenie jednej grupy metoksyłowej i rozszczepienie pierścienia laktonowego, do otrzymania kwasu jangonowego:



który łatwo traci bezwodnik węglowy, wytwarzając jangonol:  $C_{13}H_{11}O_4$ , związek o charakterze kwaśnym.

W roku 1914 *Borsche i Gerhardt*<sup>3)</sup> ogłosili pracę, w której podali wyniki systematycznych badań analitycznych nad jangoniną.

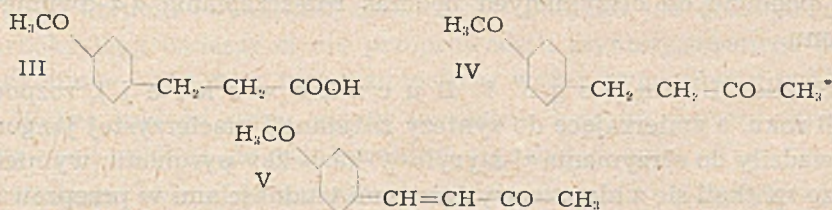
Odbudowa jangoniny pod wpływem działania ługów na gorąco daje aldehyd anyżowy (wzór I) i kwas p. metoksy-cynamonowy (wzór II). Bardziej złożonych produktów rozpadu nie udało się otrzymać, gdyż ługi rozkładają szybko substancje odbudowy jangoniny.



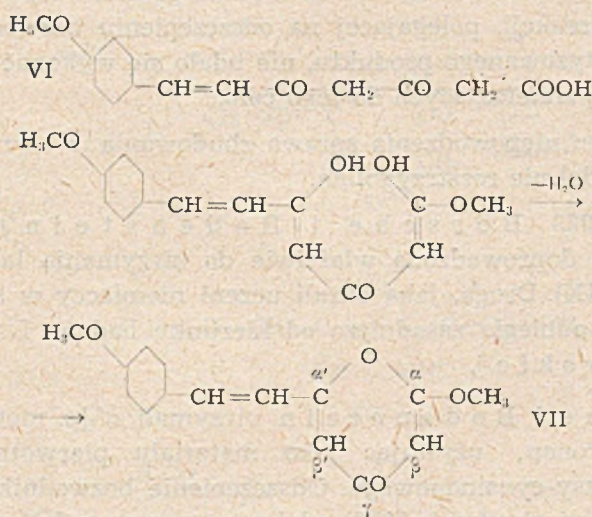
\* Praca przedstawiona 24 stycznia 1939 r. na posiedzeniu Towarzystwa Naukowego Warszawskiego. Przedruk ze Sprawozdań z posiedzeń Towarzystwa Naukowego Warszawskiego, Rok 1939, zeszyt 1—3.

Pomyślniejsze wyniki osiągnęli niemieccy badacze, poddając działaniu ługu dwuhydro-jangoninę — produkt katalitycznej redukcji związku naturalnego; otrzymali oni obok kwasu p. metoksyhydrocynamonowego (wzór III) hydroanizaloaceton (wzór IV).

Wobec tego należało przyjąć, że częścią składową związku niehydrowanego — jangoniny — jest anizaloaceton (wzór V)  $C_{11}H_{12}O_2$ .



Otrzymany przez W i n z h e i m e r a kwas jangonowy posiada wzór:  $C_{14}H_{14}O_5$ , można więc związek ten wyprowadzić z anizaloacetonu  $C_{11}H_{12}O_2$  przyłączając do niego ugrupowanie  $C_3H_2O_3$ , inaczej mówiąc zastępując jeden atom wodoru anizaloacetonu przez grupę  $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ . Wobec tego kwas jangonowy miałby budowę kwasu p. metoksy-cynamoilo- $\gamma$ -acetylooctowego (wzór VI). Pamiętając, że kwas jangonowy powstaje z jangoniny przez zmydlenie jednej z dwóch grup metoksylowych i przyłączenie wody, należy przyjąć, że jangonina jest bezwodnikiem estru jangonowego, a zatem  $\alpha'$  [p. metoksy-styrylo] - $\alpha$ -metoksy- $\gamma$ -pyronem (wzór VII).



Hipotezę przynależności jangoniny do licznie w świecie roślinnym występujących pochodnych  $\gamma$ -pyronu poparli B o r s c h e i G e r h a r d t następującymi faktami doświadczalnymi:

Jangonina, podobnie jak dobrze poznany  $\alpha'$ -dwumetylo- $\gamma$ -pyron, posiada następujące własności:

- 1) daje sole oksoniowe z  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,
- 2) wytwarza z amoniakiem pochodną pirydonu,

3) ulega rozkładowi pod wpływem działania ługu, — powstają produkty podobne do otrzymanych podczas rozszczepiania  $\alpha'$ -dwumetylo- $\gamma$ -pyronu.

Studia *L a m p e g o i B u c z k o w s k i e j*<sup>4)</sup>, rozpoczęte w 1918 roku, a zmierzające do syntezy substancji macierzystej jangoniny, doprowadziły do otrzymania  $\alpha'$ -styrylo- $\beta'$ -karboksypyrononu; wymienieni badacze spotkali się z nieprzewycięzonymi trudnościami w przeprowadzeniu otrzymanego przez nich połączenia w  $\alpha'$ -styrylo-pyronon.

Bieg syntezy był następujący:

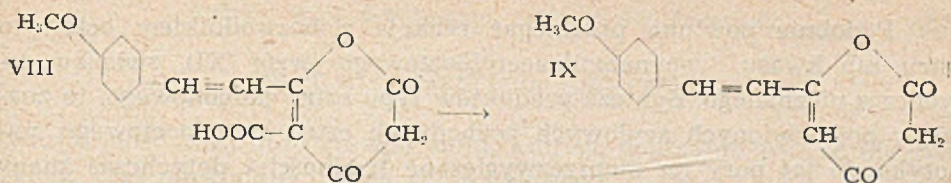
Kondensacja chlorku kwasu cynamonowego z solą sodową estru acetonodwukarbonowego powoduje powstawanie estru etylowego kwasu cynamoiloacetonodwukarbonowego. Wytworzony pod wpływem działania alkoholowego roztworu ługu kwas cynamoiloacetonodwukarbonowy ulegał podczas ogrzewania z bezwodnikiem octowym przemianie — powstawał  $\alpha'$ -styrylo- $\beta'$ -karboetoksy-pyronon. Zmydlenie tego związku, nie przedstawiając żadnych trudności, doprowadziło do otrzymania  $\alpha'$ -styrylo- $\beta'$ -karboksypyrononu.

Ostatniej reakcji, polegającej na odszczepieniu bezwodnika węglowego od zsyntetyzowanego produktu, nie udało się wykonać mimo szeregu doświadczeń, zmierzających do tego celu.

Wobec tego niepowodzenia sprawa zbudowania  $\alpha'$ -styrylo-pyrononu pozostawała nadal nie rozstrzygnięta.

W roku 1929 *B o r s c h e i B o d e n s t e i n*<sup>5)</sup> ogłosili syntezę jangoniny, doprowadzoną właściwie do otrzymania laktonu jangonowego (wzór IX). Droga, jaką obrali uczeni niemieccy w swych poszukiwaniach, nie odbiegła zasadniczo od kierunku badań *L a m p e g o i B u c z k o w s k i e j*.

*B o r s c h e i B o d e n s t e i n* otrzymali  $\alpha'$ -[p. metoksy-styrylo] $\beta'$ -karboksypyronon, używając jako materiału pierwotnego chlorku kwasu p. metoksy-cynamonowego. Odszczepienie bezwodnika węglowego od powstałego związku (wzór VIII) udało się przeprowadzić pod wpływem ogrzewania produktu w nitrobenzenie. Porównanie własności zsyntetyzowanego związku z laktonem otrzymanym z jangoniny wykazało tożsamość tych substancji.



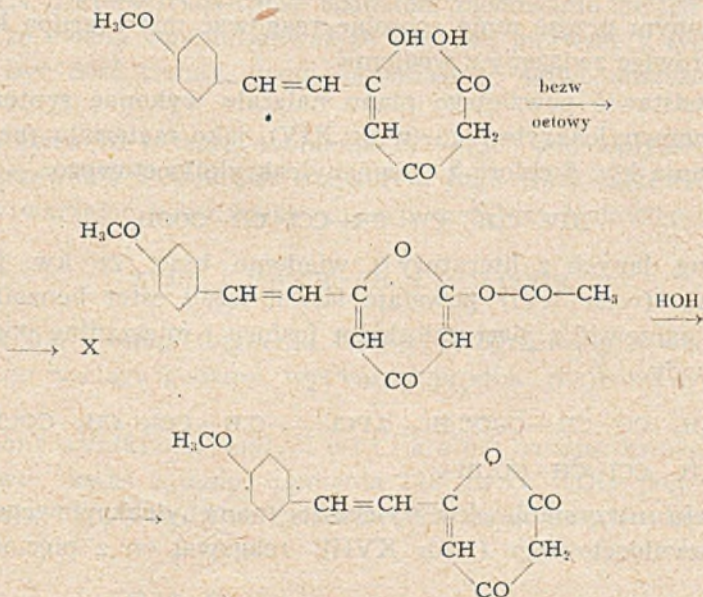
Z 0.6 g kwasu B o r s c h e i B o d e n s t e i n otrzymali 0.2 g surowego laktonu (wydajność około 45%). Pomimo tak dobrego wyniku dekarboksylacji badacze ci nie przeprowadzili zsyntetyzowanego laktonu w jangoninę — nie ma o tym wzmianki w wyżej wymienionej publikacji.

Wobec takiego stanu rzeczy uważałem kwestię syntezy jangoniny za otwartą i zająłem się opracowaniem tego zagadnienia.

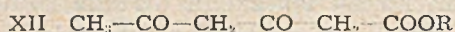
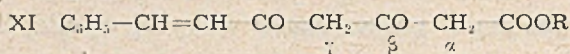
Badania swe rozpocząłem od zsyntetyzowania  $\alpha'$ -styrylo- $\alpha$ -metoksy- $\gamma$ -pyronu — substancji macierzystej jangoniny.

Mając na uwadze trudności w otrzymaniu laktonu substancji macierzystej jangoniny, spowodowane niemożliwością usunięcia grupy karboksylowej z pierścienia pyronowego, ułożyłem plan syntezy, której cechą charakterystyczną była możliwość bezpośredniego otrzymania niepodstawionego  $\alpha'$ -styrylo-pyrononu.

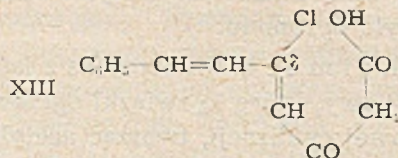
Z badań W i n z h e i m e r a wiadomo, że z jangoniny można otrzymać kwas i ester jangonowy, które to związki ogrzewane z bezwodnikiem octowym ulegają ponowej cyklizacji, tworząc acetylowany lakton jangoniny (wzór X). Acetylolakton pod wpływem działania ługu łatwo odszczepia rodnik kwasu octowego i wytwarza  $\alpha'$ . [p. metoksy . styrylo] . -pyronon



Podobnie powinna przebiegać reakcja z bezwodnikiem octowym estru lub kwasu  $\gamma$ -cynamoiloacetylooctowego (wzór XI), związku dotychczas nieznanego. Synteza produktów typu estru jangonowego, to znaczy  $\gamma$  podstawionych acylowych pochodnych estru acetylooctowego, napotyka do tej pory na nieprzewyciężone trudności; dotychczas znany jest tylko jeden przedstawiciel tej klasy związków, tak zwany ester S p r o x t o n a (wzór XII), otrzymany przez rozszczepienie laktonu kwasu trójacetowego.

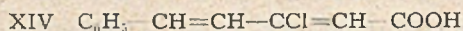


Wobec powyższego nie próbowałem opracowywać syntezy kwasu, czy estru  $\gamma$ -cynamoiloacetylooctowego, lecz zająłem się zbudowaniem związku posiadającego również siedmiowęglowy łańcuch boczny, który mógłby ulegać zamknięciu z wytworzeniem pierścienia pyronowego. Właściwościom podobnym odpowiada kwas  $\beta$ -chloro- $\beta$ -cynamenyloakryloiloctowy (wzór XIII),

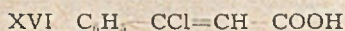
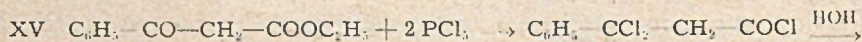


W reakcji cyklizacyjnej estru jangonowego (wzór X) biorą udział grupy: karboksylowa oraz wodorotlenowa (przy węglu  $\delta$ ), — natomiast w opracowanym przeze mnie sposobie reagować miały grupa karboksylowa i chlorowiec związany z węglem  $\delta$ .

Na podstawie powziętego planu należało wykonać syntezę kwasu  $\beta$ -chlorocynamenyloakrylowego (wzór XIV), jako materiału pierwotnego do zbudowania kw.  $\beta$ -chloro- $\beta$ -cynamenyloakryloiloctowego.



Według danych z literatury<sup>6)</sup> wiadomo było, że kw.  $\beta$ -chlorocynamonowy (wzór XVI) powstaje łatwo, jeżeli ester benzoilo-octowy (wzór XV) ogrzewać z pięciochlorkiem fosforu i mieszaniną poreakcyjną wylać do wody.



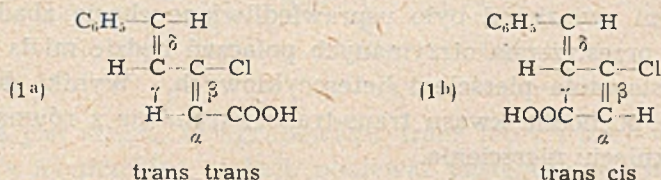
W celu otrzymania kw.  $\beta$ -chlorocynamenyloakrylowego użyłem estru cynamoiloctowego (wzór XVII); reagował on z pięciochlorkiem fosforu,



tworząc dość dużą ilość gęstego oleju, którego dokładnie jeszcze nie zbadałem, oraz mieszaninę dwóch chlorokwasów.

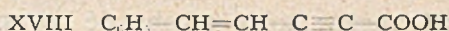
Różne własności fizyczne i chemiczne wskazują, że kwasy te są izomerami geometrycznymi kwasu chlorocynamenyloakrylowego. Dowodem znajdowania się chloru przy węglu  $\beta$  są reakcje cyklizacyjne, wytwarzające z łańcuchowych produktów kondensacji chlorków tych kwasów z estrem acetylooctowym sześciocłonowy pierścień heterocyklowy.

Jeżeli przyjąć, że podwójne wiązanie między węglami  $\gamma$  i  $\delta$  (pochodzące od kw. trans cynamonowego, użytego do syntezy estru cynamiloctowego) ma niezmienną konfigurację trans, to różnica między kwasami będzie polegała na różnym rozmieszczeniu chloru i wodoru przy węglach  $\beta$  i  $\alpha$ .



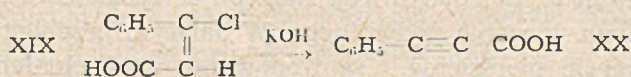
W celu rozstrzygnięcia zagadnienia, który z tych kwasów ma budowę trans-cis, a który trans-trans, zbadałem zachowanie się ich względem ługu. Jak to można wywnioskować ze wzorów, pierwszy z tych kwasów powinien być dość trwały, drugi natomiast — łatwo odszczepiać chlorowódór.

Otóż kwas 1b o temp. topnienia 197—198°, pod wpływem 8-minutowego ogrzewania z wodnym roztworem ługu traci całkowicie chlorowódór, wytwarzając nowy kwas o przypuszczalnej budowie:



Kwas 1a. o temp. topnienia 169—170°, ogrzewany z wodnym roztworem ługu w ciągu godziny, wytwarzał produkt niejednolity, zawierający chlor.

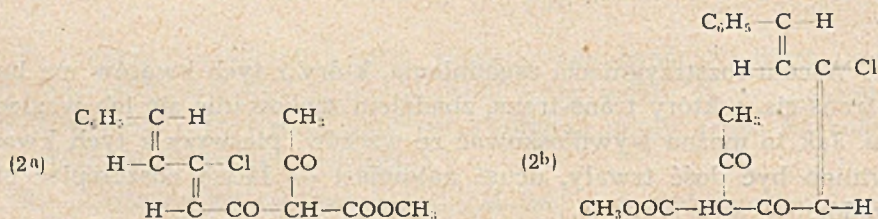
Podobne wyniki otrzymał Mulliken<sup>7)</sup> badając kwasy  $\beta$ -chlorocynamonowe; kwas o temp. topnienia 143° (wzór XIX) pod wpływem ogrzewania w ługu łatwo tracił chlorowódór, dając kw. fenylopropiolowy (wzór XX).



Natomiast kwas topiący się w temp. 132,5°, pomimo znacznie dłuższego ogrzewania z ługiem, odszczepiał chlorowódor tylko częściowo. Wymieniony badacz podaje jako cechę charakterystyczną, odróżniającą oba związki, trudną rozpuszczalność w alkoholu soli potasowej kwasu cis i bardzo dużą rozpuszczalność soli kwasu trans.

Otóż alkoholowy roztwór kwasu 1<sup>b</sup>, zadany alkoholowym roztworem ługu, wydziela nierozpuszczalną sól potasową w postaci długich, grubych, bezbarwnych igieł. Kwas 1<sup>a</sup> wytwarza w tych samych warunkach sól rozpuszczalną, wydzielenie jej następuje po odparowaniu roztworu. Z doświadczeń tych wynika, że kwas 1<sup>b</sup> ma budowę trans-cis a kwas 1<sup>a</sup> trans-trans.

Udowodniwszy budowę otrzymanych kwasów, zająłem się przekształceniem ich w chlorki kwasowe i kondensacją tych ostatnich z solą sodową estru acetylooctowego. Prowadzenie syntezy równoległe z dwoma izomerycznymi związkami było usprawiedliwione chęcią zbadania, czy konfiguracja przestrzenna otrzymanych połączeń będzie miała wpływ na łatwość powstawania pierścieni heterocyklowych. Wyniki doświadczeń wykazały, że pochodne kwasu trans-trans i trans-cis z równą łatwością ulegały zamknięciu pierścienia.



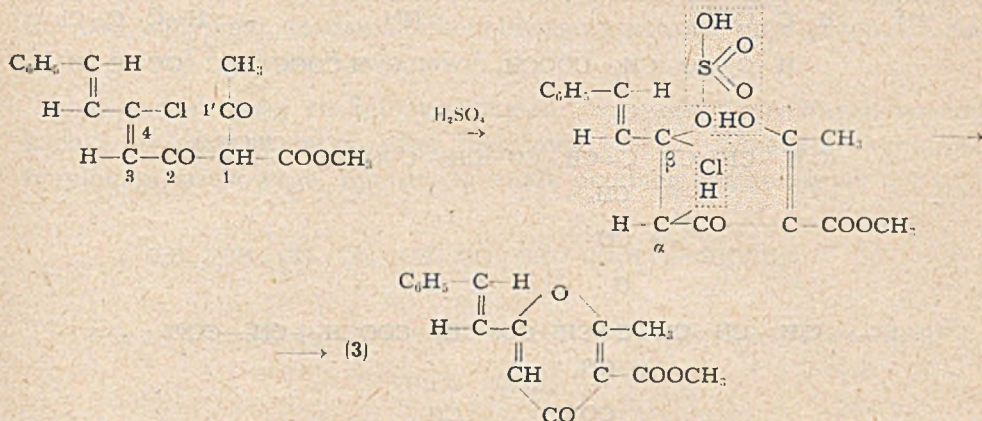
Otrzymane połączenia wytwarzają pod wpływem działania stężonego kwasu siarkowego  $\alpha'$ -styrylo- $\alpha$ -metylo- $\beta$ -kARBOMETOKSY- $\gamma$ -PYRON (wzór 3) — z wydzieleniem chlorowodoru i wody.

Przebieg reakcji można sobie wyobrazić w sposób następujący: kwas siarkowy przyłącza się do podwójnego wiązania między węglami 3 i 4 w taki sposób, że wodór kwasu siarkowego łączy się z węglem 3

a pozostałość  $\text{O}-\text{S} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$  z węglem 4. Powstanie takiego układu wzmagą

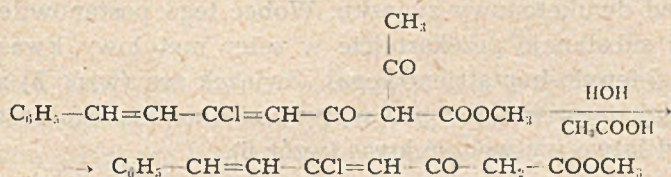
ruchliwość atomu chloru i tak dość ruchliwego ze względu na położenie  $\beta$  w stosunku do grupy karbonylowej. Następuje wydzielenie chlorowodoru z przywróceniem wiązania podwójnego. W dalszym przebiegu reakcji zachodzi zamknięcie pierścienia, spowodowane wydzieleniem cząsteczki

kwasu siarkowego z udziałem grupy  $\text{—O—S(=O)}_2\text{—}$  i — wytworzonej przez enolizację — grupy hydroksylowej, związanej z węglem 1'.



Jasną jest rzeczą, że ugrupowanie trans lub cis przy węglach 3 i 4 nie wpływa na przebieg reakcji, ponieważ następuje przejściowe wysycenie podwójnego wiązania, powodującego izomerię. Z izomerycznych więc związków 2<sup>a</sup> i 2<sup>b</sup> powstaje jeden  $\alpha'$ -styrylo- $\alpha$ -metylo- $\beta$ -karbometoksy- $\gamma$ -pyron (wzór 3), co potwierdza wynik analizy elementarnej, ilość grup OCH<sub>3</sub>, oraz brak depresji w temp. topnienia mieszaniny obu preparatów. Dalsze badania wykazały, że podobne zamknięcie pierścienia zachodzi podczas ogrzewania związku 2<sup>a</sup> lub 2<sup>b</sup>, w bezwodnym kwasie octowym z dodatkiem octanu potasu.

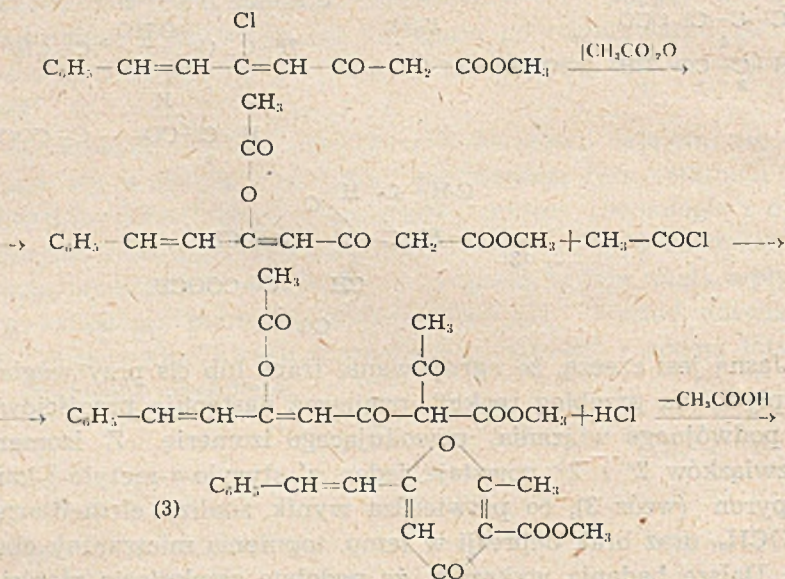
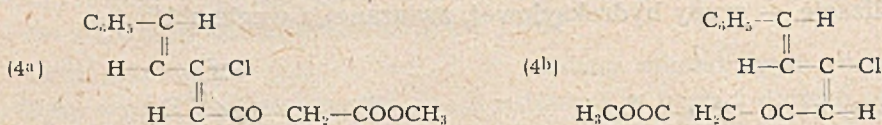
Dążąc do otrzymania kwasu  $\beta$ -chloro- $\beta$ -cynamenoakryloilo-octowego, przekształciłem związek 2<sup>a</sup> i 2<sup>b</sup>, usunąwszy z cząsteczki grupę acetylową, w dwa izomeryczne estry metylowe kwasu  $\beta$ -chloro- $\beta$ -cynamenoakryloilo-octowego (4<sup>a</sup> i 4<sup>b</sup>).



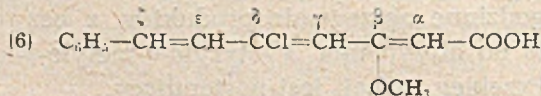
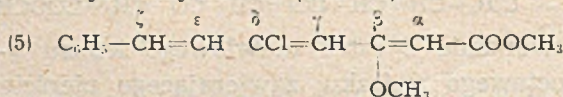
Próby wytworzenia z estru metylowego kwasu  $\beta$ -chloro- $\beta$ -cynamenoakryloilo-octowego związku, zawierającego pierścień pyrononowy zawiodły — dwugodzinne ogrzewanie produktów z bezwodnikiem octowym doprowadziło do otrzymania  $\alpha'$ -styrylo- $\alpha$ -metylo- $\beta$ -karbometoksy- $\gamma$ -pyronu (wzór 3). Przebieg reakcji jest następujący:



Pod wpływem bezwodnika octowego chlor zostaje zastąpiony kwasem octowym, a powstający chlorek acetylu reaguje z grupą metylenową, powodując zastąpienie jednego atomu wodoru rodnikiem acetylowym.

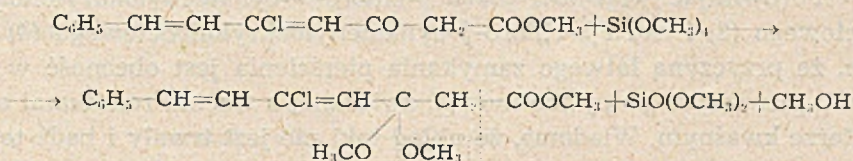


Przypuszczając, że kwas łatwiej wytworzy związek o układzie pyronowym, zająłem się zmydleniem estru metylowego kwasu  $\beta$ -chloro- $\beta$ -cynamenyloakryloiloctowego. Reakcję tę przeprowadzałem, działając alkoholowym roztworem ługu na zimno; metoda ta jednak nie dała pożądanego wyniku, tworzyły się bowiem produkty smoliste, nie krystalizujące, przypuszczalnie powstałe pod wpływem rozszczepiającego działania ługu na układ dwuketonowy związku. Wobec tego postanowiłem wymienioną wyżej substancję przekształcić w ester metylowy kwasu  $\beta$ -metoksy- $\delta$ -chloro- $\zeta$ -fenylo-heptatrienowego. Związek ten (wzór 5) nie posiada już układu  $\beta$ -ketoestrowego i pod wpływem alkoholowego roztworu ługu powinien być łatwo wytworzyć kwas (wzór 6).



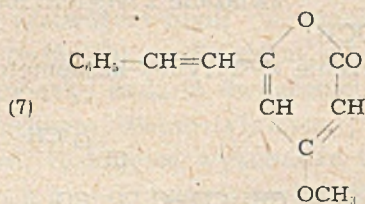
Metoksylowanie estru  $\beta$ -chloro- $\beta$ -cynamenyloakryloiloctowego przeprowadziłem według metody opracowanej przez B o r s c h e'g o"). Badacz ten, wzorując się na pracach H e l f e r i c h'a"), który do syntezy acetalu użył z powodzeniem ortokrzemianu metylowego, poddał działaniu tego odczynnika ester metylowy kwasu cynamenyloakryloiloctowego, otrzymując w ten sposób ester metylowy kwasu kawainowego. Związek ten pod wpływem działania alkoholowego roztworu ługu przeprowadził B o r s c h e w kwas kawainowy.

Opisaną wyżej reakcję wykonałem w nieco zmienionych warunkach i otrzymałem łatwo ester metylowy kwasu  $\beta$ -metoksy- $\delta$ -chloro- $\zeta$ -fenyloheptatrienowego. Synteza ta miała przebieg następujący:



Powstający acetal poddany ostrożnemu ogrzewaniu traci cząsteczkę alkoholu metylowego i przekształca się w związek o wzorze (5), który pod wpływem ogrzewania z alkoholowym roztworem ługu ulega zmydleniu na kwas (wzór 6).

Cyklizacja zsyntetyzowanego połączenia nie przedstawiała żadnych trudności: ogrzewanie z bezwodnikiem octowym, oczyszczonym od kwasu octowego przez destylację z bezwodnym węglanem wapniowym, doprowadziło do otrzymania  $\alpha$ '-styrylo- $\gamma$ -metoksy- $\alpha$ -pyronu (wzór 7).



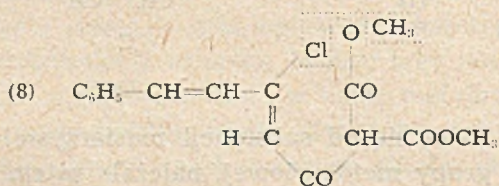
Związek ten różni się od substancji macierzystej jangoniny miejscem przyłączenia grupy metoksyłowej, należało zatem 1) usunąć z cząsteczki grupę metylową i 2) otrzymany lakton przeprowadzić w pochodną metoksyłową- $\gamma$ -pyronu.

Wykonanie reakcji odmetylowania  $\alpha$ '-styrylo- $\gamma$ -metoksy- $\alpha$ -pyronu nie udało się; ogrzewanie produktu z alkoholowym roztworem chlorowodoru, a także z kwasem solnym o różnych stężeniach bądź nie zmieniało związku pierwotnego, bądź też doprowadzało do rozpadu substancji.

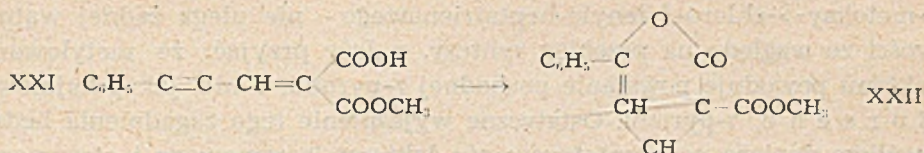
Z zestawienia dotychczasowych badań wynika, że zastosowanie do reakcji nierozkrzewionego łańcucha siedmierzłonowego nie powoduje otrzymania oczekiwanych związków o budowie pyrononowej. Dowodzą tego fakty następujące: 1) zbudowany przeze mnie ester metylowy kwasu  $\beta$ -chloro- $\beta$ -cynamenyloakryloiloctowego nie przekształcał się w związek o pierścieniu pyrononowym, lecz wytwarzał pochodną  $\gamma$  pyronu; synteza ta odbywała się po uprzednim przyłączeniu grupy acetylowej do węgla 1, zachodzącym samorzutnie w warunkach reakcji. 2) kwas  $\beta$ -metoksy- $\delta$ -chloro- $\zeta$ -fenyloheptatrienowy ulegał cyklizacji bardzo łatwo, powstawał  $\alpha'$ -styrylo- $\gamma$ -metoksy- $\alpha$ -pyron; związku tego nie udało się przekształcić w pochodną pyrononu.

Porównując własności estru  $\beta$ -chloro- $\beta$ -cynamenyloakryloiloacetylooctowego (2) i estru  $\beta$ -chloro- $\beta$ -cynamenyloakryloilooctowego (4) uważam, że przyczyną łatwego zamykania pierścienia jest obecność w połączeniu pierwszym grupy metinowej, związanej z trzema rodnikami o charakterze kwaśnym. Wiadomo, że układ taki nie jest trwały i bądź to traci grupę acetylową wytwarzając znacznie trwalszy związek typu (4), bądź też stabilizuje się przez śródcząsteczkową kondensację — powstaje wtedy związek pyronowy (3). Pierścień heterocyklowy ostatnio wymienionego połączenia powstaje z udziałem grupy acetylowej, natomiast synteza układu węglowego pyrononu wymaga udziału w reakcji grupy karboksylowej.

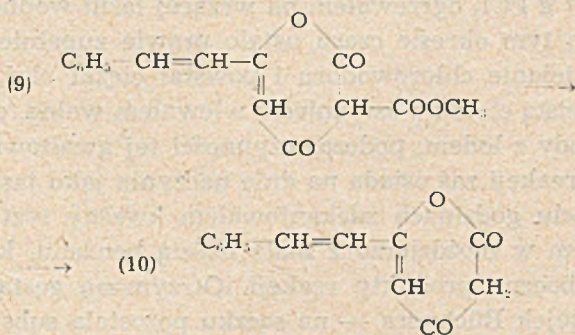
Wobec tego sądziłem, że jeżeli zamiast ugrupowania  $\text{—CO—CH}$  wprowadzę do cząsteczki kompleks, posiadający dwie grupy karbometyksoylowe  $\text{—CO—CH}$ , związane z węglem metinowym, to wtedy powinno nastąpić wytworzenie  $\alpha'$ -styrylo- $\beta$ -karbometoksy-pyrononu (wzór 8).



Łatwość tworzenia się układu pierścieniowego, zwłaszcza sześcioczłonowego, jest dowodem ogólnej dążności do wewnątrz-cząstkowego obniżenia napięć i ładunków elektrycznych — związek przekształca się w formę, zapewniającą mu największą trwałość. Potwierdzeniem tego poglądu może być, opisany przez C l a i s e n a<sup>10)</sup>, przypadek powstawania układu heterocyklowego:



Kondensacja chlorku kwasu  $\beta$ -chlorocynamenuoakrylowego z solą sodową malonianu metylowego spowodowała otrzymanie estru metylowego kwasu  $\beta$ -chloro- $\beta$ -cynamenuoakryloilo-malonowego. Sądziłem, że zamknięcie pierścienia będzie mogło nastąpić dopiero po zmydleniu grupy estrowej, tymczasem badania wykazały, że związek ten bardzo łatwo pod wpływem działania kwasu siarkowego stężonego tracił składniki chlorowodoru oraz alkohol metylowy, dzięki czemu powstawał  $\alpha'$ -styrylo- $\beta$ -karbometoksy-pyronon (wzór 9).



Produkt ten o charakterze cyklowego  $\beta$ -dwuketonu łatwo ulega zmydleniu oraz równoczesnej dekarboksylacji pod wpływem ogrzewania z alkoholowo-wodnym roztworem ługu; w wyniku tych reakcji tworzy się  $\alpha'$ -styrylo-pyronon (wzór 10), czyli lakton substancji macierzystej jangoniny. Metylowanie związku bądź to dwuazometanem w roztworze eterowym, bądź też siarczanem dwumetylowym prowadzi do otrzymania jedno-metylowego eteru; reakcję tę wykonałem w warunkach, stosowanych przez B o r s c h e g o do metylowania laktonu jangonowego. Badacz ten przyjmuje dla produktu metylowania budowę  $\alpha'$  p. metoksy-styrylo  $\alpha$ -metoksy- $\gamma$ -pyronu (wzór VII), wobec tego związek otrzymany przeze mnie powinien posiadać budowę  $\alpha'$ -styrylo- $\alpha$ -metoksy- $\gamma$ -pyronu, a zatem różnić się zasadniczo od opisanego uprzednio na stronie 153  $\alpha'$ -styrylo- $\gamma$ -metoksy- $\alpha$ -pyronu (wzór 7).

Porównanie postaci krystalicznej, widma absorpcyjnego i temp. topnienia obu produktów, a także stwierdzenie braku obniżenia temp. topnienia mieszaniny preparatów — wykazały tożsamość związków. Ponieważ miejsce grupy metoksylowej w połączeniu, otrzymanym z kwasu

$\beta$ -metoksy- $\delta$ -chloro- $\zeta$ -fenylo-heptatrienowego nie ulega żadnej wątpliwości ze względu na przebieg syntezy, należy przyjąć, że metylowanie laktonu powoduje powstanie pochodnej  $\alpha$ -pyronu, a nie, jak przyjmował B o r s c h e,  $\gamma$ -pyronu. Ostateczne wyjaśnienie tego zagadnienia będzie możliwe dopiero po zsyntetyzowaniu laktonu jangonowego i otrzymaniu substancji, powstającej z niego na skutek metylowania. Badania te są w toku.

### CZEŚĆ DOSWIADCZALNA

1) K w a s y t r a n s - c i s i t r a n s - t r a n s - b - c h l o r o - c y n a m e n y l o - a k r y l o w e (wzory I<sup>a</sup> i I<sup>b</sup>).

Mieszaninę, składającą się z 20 g estru etylowego kwasu cynamoilo-octowego, świeżo przekrystalizowanego z eteru naftowego (o. t. w. 18—30°) oraz z 47,7 g PCl<sub>5</sub>, ogrzewałem na wrzącej łaźni wodnej w ciągu siedmiu minut; po tym okresie czasu ustało prawie zupełnie — początkowo silne — wydzielanie chlorowodoru i powstał ciężki olej barwy ciemnoczerwonej. Oleistą ciecz po ostygnięciu wlewałem wolno, ciągle mieszając, do 300 cm<sup>3</sup> wody z lodem; podczas czynności tej gwałtownie wydziela się HCl, produkt reakcji zaś osiada na dnie naczynia jako jasnożółta, półstała masa. Po sześciu godzinach zdekantowałem kwaśny roztwór, a pozostałość rozcierałem w moździerzu z małą ilością benzenu, który rozpuszcza żywcowate uboczne produkty reakcji. Otrzymaną gęstą papkę przesączyłem przez lejek Büchnera — na sączku pozostała substancja o wyglądzie zbitej stałej masy zabarwionej kremowo; wydajność surowego produktu wynosiła 5 g.

Podczas pięciominutowego gotowania substancji z małą ilością benzenu do roztworu przechodzi kwas trans-trans- $\beta$ -chlorocynamenyloakrylowy, nierozpuszczona natomiast pozostaje odmiana trans-cis. Z przesączu krystalizuje się kwas trans-trans w postaci bezbarwnych, pryzmatycznych igieł, topiących się w temp. 165—170° z rozkładem. Ponowna krystalizacja z dużej ilości eteru naftowego doprowadza do otrzymania substancji w postaci długich pryzmatycznych igieł o temp. topn. 169—171° (z rozkładem).

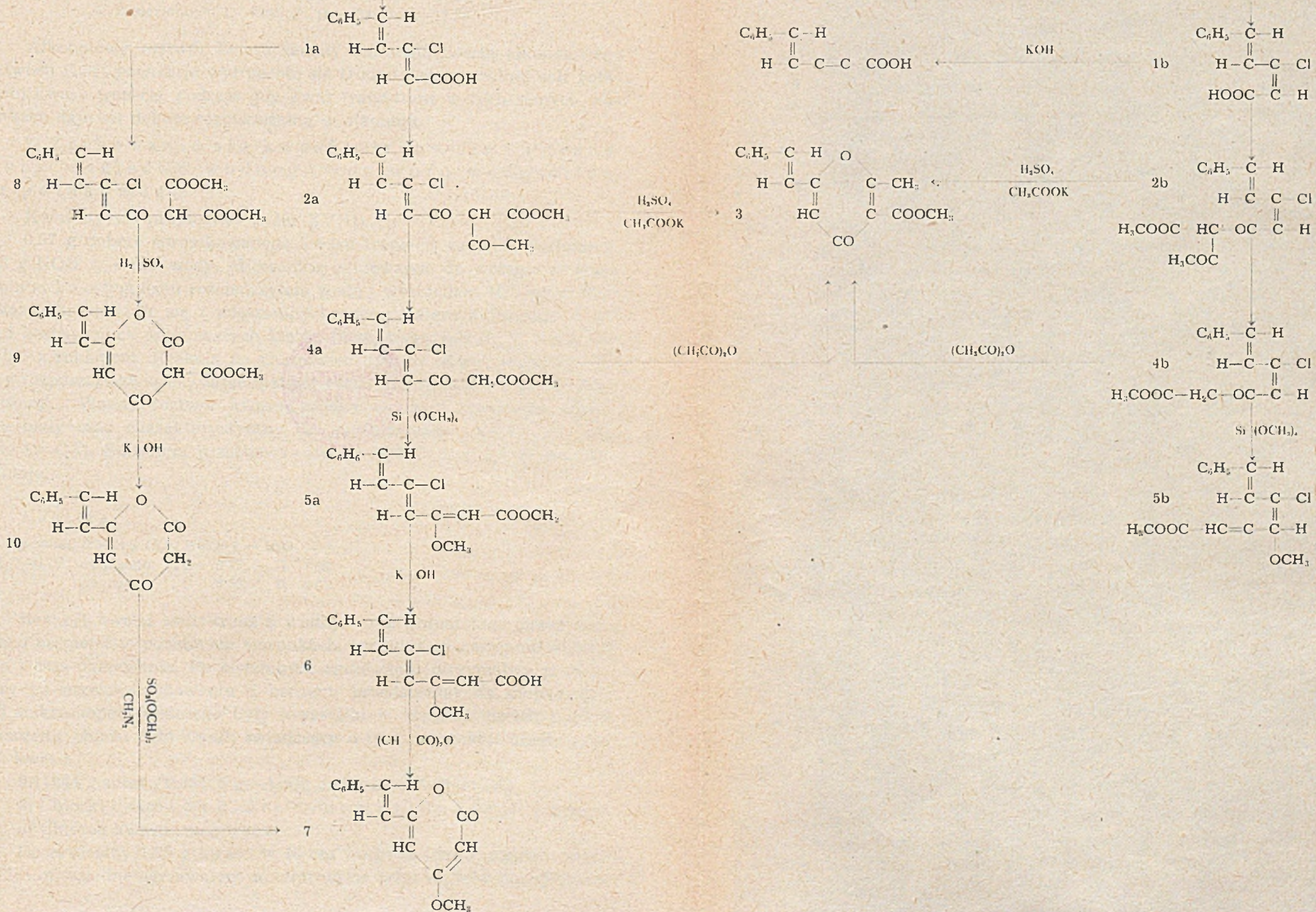
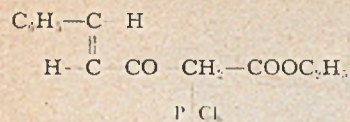
#### A n a l i z a :

23·11 mg subst. 53·53 mg — CO<sub>2</sub>; 9·24 mg — H<sub>2</sub>O; 0·1401 g subst. 0·0958 g AgCl.

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl (208·45) obliczono: % C—63·30; % H—4·31; % Cl—17·04;

znaleziono: % C—63·17; % H—4·47; % Cl—16·93.

Część nierozpuszczoną w benzenie krystalizowałem z alkoholu metylowego, otrzymując długie, pięknie wykształcone igły, zakończone piramidami; związek topi się w temp. 197—198° z rozkładem.



## A n a l i z a:

26.84 mg subst. 62.62 mg CO<sub>2</sub>; 10.40 mg — H<sub>2</sub>O; 0.1371 subst.; 0.0963 g AgCl.

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Cl (208.45) obliczono: % C—63.31; % H—4.31; % Cl—17.04;

znaleziono: % C—63.63; % H—4.33; % Cl—17.38.

Alkoholowy roztwór kwasu zadany obliczoną ilością alkoholowego roztworu KOH powoduje wytrącenie się trudno rozpuszczalnej soli potasowej kwasu tran-cis, podczas gdy kwas trans-trans w tych samych warunkach daje sól dobrze rozpuszczalną w alkoholu.

2) Zachowanie się kwasów trans-cis i i trans-trans względem wodnego roztworu wodorotlenku potasowego.

Kwas styrylo-propiolowy (wzór XVIII).

0,57 g dobrze sproszkowanego kwasu trans-cis zadałem roztworem 0,38 g KOH w 4 cm<sup>3</sup> wody. Mieszaninę ogrzewałem do wrzenia w ciągu 8 minut. Po ostygnięciu rozcieńczyłem wodą i wytrąciłem 10%-wym HCl. Związek krystalizuje się z mieszaniny benzenu i eteru naftowego w postaci bezbarwnych oślekwatych kryształków, topiących się w temp. 149—150° z rozkładem. Reakcja na chlorowiec ujemna. Kwas siarkowy stężony rozpuszcza związek, dając roztwór czerwonobrazowy o zielonej fluorescencji. Wodny roztwór kwasu, zadany wodnym roztworem HgCl<sub>2</sub>, daje biały osad charakterystyczny dla ugrupowania —C=C=C— albo —C—C≡C<sup>11)</sup>). Substancja przechowywana w świetle i w powietrzu brunatnieje.

## A n a l i z a:

0.1238 g subst. 0.3474 g CO<sub>2</sub>; 0.0520 g — H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (172) obliczono: % C—76.73; % H—4.65;

znaleziono: % C—76.53; % H—4.67.

Reakcję kwasu trans-trans z wodnym roztworem ługu przeprowadziłem najpierw w podobnych warunkach, zwiększając następnie stężenie ługu i czas ogrzewania. Po godzinnym ogrzewaniu otrzymałem produkt, który po przekrystalizowaniu z benzenu przedstawiał się niejednolicie (pod mikroskopem widoczne były kryształki w kształcie oselek i igieł). Oznaczenie chloru dało wynik świadczący o tym, że reakcji uległo tylko 33% kwasu.

0.11844 g subst.; 0.05426 g—AgCl; znaleziono %Cl—11.32.

3) Chlorki kwasów β-c h l o r o-c y n a m e n y l o-a k r y l o w y c h.

a) Chlorek kwasu trans-trans.

Do zawiesiny 1.85 g kwasu w 10 cm<sup>3</sup> suchego CHCl<sub>3</sub> dodałem 4 cm<sup>3</sup> SOCl<sub>2</sub> i mieszaninę ogrzewałem do wrzenia na łaźni wodnej. Mniej więcej

po 0.5-godzinnym gotowaniu cała ilość kwasu uległa rozpuszczeniu. Ciecz ogrzewałem jeszcze w ciągu 1.5 godz. w celu dokończenia reakcji, a następnie oddestylowałem nadmiar  $\text{SOCl}_2$  z chloroformem. W celu usunięcia resztek chlorku tionylu, zestaloną masę rozpuściłem w chloroformie i oddestylowałem rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem; czynność tę powtarzałem trzykrotnie. Oczyszczony w ten sposób chlorek, tworzący jasnożółte, cienkie igły, stosowałem do kondensacji z estrem acetylo-octowym.

b) Chlorek kwasu trans-cis otrzymywałem w sposób podobny.

4) Estry metylowe kwasów  $\beta$ -chloro- $\beta$ -cynamenyllo-akryloilo-acetylo-octowych (wzory 2<sup>a</sup> i 2<sup>b</sup>).

a) Ester trans-trans.

Całą ilość chlorku trans-trans powstałą z 10 g kwasu rozpuściłem w 50 cm<sup>3</sup> suchego eteru, po czym dodawałem porcjami 6.1 g suchej soli sodowej acetylo-octanu metylu. Już podczas dodawania pierwszych porcji soli sodowej barwa roztworu ciemnieje, przechodząc w czerwoną, i zaczyna się wydzielać NaCl w postaci subtelnej zawiesiny. Mieszaninę reakcyjną pozostawiłem w temperaturze pokojowej w ciągu 12 godzin, a następnie — w celu zakończenia reakcji — ogrzewałem kolbę z zawartością do wrzenia przez godzinę. W celu rozłożenia soli sodowej produktu reakcji zakwasiłem mieszaninę rozcieńczonym kwasem siarkowym, a następnie roztwór eterowy przemyłem wodą do zaniku reakcji kwaśnej i dodałem nasyconego na zimno wodnego roztworu octanu miedzi. Podczas wyklócania zaczyna się wydzielać żółto-zielono zabarwiona sól miedziowa produktu kondensacji; odsączyłem ją, następnie przemyłem wodą i eterem. Po wysuszeniu wygotowywałem związek z małą ilością eteru w celu uwolnienia substancji od pewnej ilości zanieczyszczeń. Sól miedziową rozłożyłem w zwykły sposób, wstrząsając zawiesinę dobrze sproszkowanego związku w eterze z rozcieńczonym  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; uwolniony od miedzi związek rozpuszcza się w eterze. Warstwę eterową przemywałem wodą do reakcji obojętnej, suszyłem bezwodnym  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , następnie usuwałem eter przez odparowanie. Pozostałość w postaci drobnych, żółto zabarwionych igiełek, przekrystalizowałem z eteru naftowego (t. w. 18—30°); z rozpuszczalnika tego substancja wykryształizowuje w postaci kanarkowo żółtych przyrmatów w t. t. 102° (z rozkładem). Produkt wykazuje dodatnią reakcję na chlor, alkoholowy roztwór związku, zadany roztworem  $\text{FeCl}_3$  barwi się na kolor wiśniowo-czerwony. Kwas siarkowy stężony rozpuszcza kryształki, tworząc roztwór czerwony, odznaczający się silną pomarańczową fluorescencją. Zabarwienie to jest bardzo nietrwałe; natychmiast z roztworu wydziela się chlorowódór i plyn zmienia barwę na kolor jasnożółty ze słabą zieloną fluorescencją.



## A n a l i z a:

0·1324 g subst. 0·3044 g — CO<sub>2</sub>; 9·0579 — H<sub>2</sub>O; 24·50 mg subst. 5·05 cm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>Cl (306·45) obliczono: % C—62·64; % H—4·89; % OCH<sub>3</sub>—10·16;

znaleziono: % C—62·70; % H—4·85; % OCH<sub>3</sub>—10·65.

## b) E s t e r t r a n s - c i s.

Kondensację chlorku kwasu trans-cis z solą sodową estru acetyloctowego przeprowadziłem w sposób podobny. Ester metylowy kwasu trans-cis-β-chloro-β-cynamenylo-akryloilo-acetyloctowego krystalizuje się z eteru naftowego w postaci żółtych pryzmatycznych igieł, topiących się w temp. 82—83° (z rozkładem); barwa tego związku jest mniej intensywna, niż izomeru trans-trans.

## A n a l i z a:

0·1356 g subst. 0·3109 g — CO<sub>2</sub>; 0·0584 g — H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>Cl (306·45) obliczono: % C—62·64; % H—4·89;

znaleziono: % C—62·53; % H—4·77.

5) E s t r y m e t y l o w e k w a s ó w β - c h l o r o - β - c y n a m e n y l o - a k r y l o i l o - o c t o w y c h (wzory 4<sup>a</sup> i 4<sup>b</sup>).

## a) Ester trans-trans.

Próby odszczepienia grupy acetylowej od wyżej opisanego związku, za pomocą rozcieńczonego kwasu octowego zawiodły; otrzymany produkt był bardzo zanieczyszczony i wydajność nie przekraczała kilku procent. Wobec tego opracowałem metodę następującą: 10 g estru metylowego kwasu trans-trans-β-chloro-β-cynamenylo-akryloilo-acetyloctowego rozpuściłem w 550 cm<sup>3</sup> alkoholu metylowego, a następnie dodałem 1·5 cm<sup>3</sup> 10%-ego HCl i 200 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O — spowodowało to częściowe wytrącenie rozpuszczonego związku. Mieszaninę gotowałem w ciągu 14 minut; otrzymany klarowny roztwór zostawiłem w temp. pokojowej na 12 godzin. Po upływie tego czasu, w celu wydzielenia produktu reakcji, roztwór zostawiłem w temp. mieszaniny oziębiającej. Już po godzinie zaczęły się wydzielać długie zielonkawo zabarwione igły oczekiwanego związku; wydajność 6 g. Krystalizacja z eteru naftowego (t. w. 18—30°) doprowadza do otrzymania produktu w postaci żółto-zielono zabarwionych długich igieł, topiących się w temp. 74—75°. Związek daje dodatnią reakcję na chlorowiec; chlorek żelazowy wytwarza w alkoholowym roztworze substancji ciemnoczerwone zabarwienie; stężony w H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rozpuszcza kryształki, tworząc roztwór krwisto-czerwony o słabej pomarańczowej fluorescencji. Barwa roztworu pozostaje przez bardzo długi czas niezmienną, jakkolwiek jednocześnie wydziela się chlorowódór.

## A n a l i z a:

27·36 mg subst. 63·79 mg — CO<sub>2</sub>; 12·39 mg — H<sub>2</sub>O; 25·54 mg subst. 5·54 cm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>Cl (264·45) obliczono: % C—63·53; % H—4·91; % OCH<sub>3</sub>—11·7;

znaleziono: % C—63·58; % H—5·06; % OCH<sub>3</sub>—11·2.

## b) Ester trans-cis.

Otrzymany w podobny sposób ester metylowy kwasu trans-cis-chloro- $\beta$ -cynamenylo-akryloilo-octowego, przekrystalizowany z eteru naftowego, tworzył długie igły żółtozielonej barwy, topiące się w temp. 63°.

## A n a l i z a:

26·78 mg subst. 62·72 mg — CO<sub>2</sub>; 12·26 mg — H<sub>2</sub>O; 27·66 mg subst. 6·16 cm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
 C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>Cl (264·45) obliczono: % C—63·53; % H—4·91; % OCH<sub>3</sub>—11·72;  
 znaleziono: % C—63·87; % H—5·12; % OCH<sub>3</sub>—11·5.

6)  $\alpha'$ -styrylo- $\alpha$ -metylo- $\beta$ -karbometoksy- $\gamma$ -pyron (wzór 3).

1 g dokładnie sproszkowanego związku, opisanego pod liczbą 4a, wprowadzałem małymi porcjami, dobrze mieszając, do 100 cm<sup>3</sup> stężonego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Powstająca w chwili rozpuszczania się związku krwisto czerwona barwa roztworu zmienia się bardzo szybko na jasnożółtą z lekką zielonkawą fluorescencją, jednocześnie wydziela się chlorowódor. Po wprowadzeniu całej ilości związku pozostawiłem roztwór w temp. pokojowej w ciągu godziny, następnie wylałem do litra wody z lodem. Wydzielony oleisty produkt krzepł w krótkim przeciągu czasu. Krystalizacja z eteru daje produkt w postaci ładnie wykształconych, silnie łamiących światło, zielonkawo-żółtych igieł, topiących się w temp. 100—101°. Reakcja związku na chlorowiec ujemna; kwas siarkowy stężony rozpuszcza kryształy, dając roztwór barwy żółtej ze słabą zielonkawą fluorescencją.

## A n a l i z a:

29·10 mg subst. 75·55 mg — CO<sub>2</sub>; 13·83 mg — H<sub>2</sub>O; 23·84 mg subst. 5·20 cm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
 C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>1</sub> (270) obliczono: % C—71·11; % H—5·18; % OCH<sub>3</sub>—11·48;  
 znaleziono: % C—70·84; % H—5·31; % OCH<sub>3</sub>—11·32.

1 g estru opisanego pod liczbą 4a, rozpuszczonego w 5 cm<sup>3</sup> bezwodnego kwasu octowego ogrzewałem na wrzącej łaźni wodnej z dodatkiem 0,8 g stopionego octanu potasu; już po paru minutach z roztworu zaczyna się wydzielać KCl. Po godzinnym ogrzewaniu odparowałem do sucha kwas octowy pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałość wymyłem wodą w celu usunięcia części mineralnych i po wysuszeniu krystalizowałem produkt z eteru etylowego. Postać krystaliczna, temp. topn., brak depresji w temp. topn. mieszaniny ze związkiem otrzymanym pod wpływem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> świadczą o tożsamości obu preparatów.

Podobne wyniki otrzymałem, wprowadzając do reakcji ester metylowy kwasu trans-cis- $\beta$ -chloro- $\beta$ -cynamenyloakryloiloacetylooctowego.

## A n a l i z a:

0·1247 g subst. 0·3244 g — CO<sub>2</sub>; 0·0581 g — H<sub>2</sub>O; 23·84 mg subst. 5·20 cm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
 C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>1</sub> (270) obliczono: % C—71·11; % H—5·18; % OCH<sub>3</sub>—11·48;  
 znaleziono: % C—70·95; % H—5·17; % OCH<sub>3</sub>—11·32.

1 g estru metylowego kwasu trans-trans- $\beta$ -chloro- $\beta$ -cynamenyloakryloilo-octowego, rozpuszczonego w 20 cm<sup>3</sup> bezwodnika octowego ogrzewałem na łaźni parafinowej (temp. 170—175°) w ciągu 2.5 godzin. Po upływie tego czasu oziębioną ciecz wlałem do 200 cm<sup>3</sup> wody, co spowodowało wydzielenie się oleju, który po kilku dniach zestalił się.

Krystalizacja z eteru etylowego doprowadza do otrzymania substancji w postaci zielonkawo-żółtych igieł topiących się w temp. 100—101°. Postać krystaliczna, temperatura topnienia mieszaniny ze związkiem otrzymanym poprzednimi metodami, świadczą o tym, że i ta reakcja wytwarza  $\alpha'$ -styrylo- $\alpha$ -metylo- $\beta$ -karbometoksy- $\gamma$ -pyron.

7) Ester metylowy kwasu  $\beta$ -metoksy- $\delta$ -chloro- $\zeta$ -fenyloheptatrienowego (wzór 5).

a) 4.8 g estru metylowego kwasu trans-trans- $\beta$ -chloro- $\beta$ -cynamenyloakryloilo-octowego rozpuściłem w 20 cm<sup>3</sup> bezwodnego metanolu, dodałem 3.3 g ortokrzemianu metylowego, następnie wprowadziłem 3 krople nasyconego roztworu chlorowodoru w bezwodnym metanolu. Mieszaninę ogrzewałem do wrzenia na łaźni wodnej w ciągu 55 minut i pozostawiłem w temperaturze pokojowej w ciągu 24 godzin. Po upływie tego czasu roztwór oziębiłem w wodzie z lodem, co spowodowało wydzielenie się oczekiwanego produktu w postaci długich, blado żółto zabarwionych igieł; przesączyłem je i przemyłem oziębionym do —10° metanolem; wydajność 2.5 g. Krystalizacja z metanolu doprowadza do otrzymania związku w postaci pięknych długich igieł, topiących się w temp. 74—75°. Związek daje reakcję na chlorowiec; stężony kwas siarkowy rozpuszcza substancję, wytwarzając roztwór czerwony, odbarwiający się zupełnie po dość długim czasie; alkoholowy roztwór substancji nie wykazuje reakcji z FeCl<sub>3</sub> — reakcja ta występuje dopiero po paru godzinach.

#### A n a l i z a:

24.76 mg subst. 58.20 mg — CO<sub>2</sub>; 11.86 — H<sub>2</sub>O; 25.51 mg — subst. 11.54 cm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Cl (278.45) obliczono: % C—64.64; % H—5.38; % OCH<sub>3</sub>—22.11;  
znaleziono: % C—64.26; % H—5.37; % OCH<sub>3</sub>—21.69.

Substancji tej nie udało mi się nigdy oczyścić od śladów krzemionki.

Związek otrzymany z estru metylowego kwasu trans-cis- $\beta$ -chloro- $\beta$ -cynamenyloakryloilo-octowego topi się w temp. 75.5—77°.

#### A n a l i z a:

24.90 mg subst. 59.08 mg — CO<sub>2</sub>; 12.54 mg — H<sub>2</sub>O; 29.20 mg subst. 12.44 cm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Cl (278.45) obliczono: % C—64.64; % H—5.38; % OCH<sub>3</sub>—22.11;  
znaleziono: % C—64.71; % H—5.64; % OCH<sub>3</sub>—22.03.

8) Kwas  $\beta$ -metoksy- $\delta$ -chloro- $\zeta$ -fenyloheptatrienowy (wzór 6).

1 g estru (wzór 5) rozpuściłem w 15 cm<sup>3</sup> alkoholu metylowego, zawierającego 1 g KOH, po czym kolbę ogrzewałem do wrzenia w ciągu 2.5 godzin. Po upływie tego czasu mieszaninę rozcieńczyłem 50 cm<sup>3</sup> wody i wytrąciłem metoksy-kwas rozcieńczonym kwasem octowym. Wydzielony bezpostaciowy osad barwy słabo-żółtej krystalizowałem z metanolu; otrzymałem jasnożółto zabarwione igły, często słabo zakrzywione, topiące się z rozkładem w temp. 189—191°; wydajność około 0.5 g.

#### Analiza:

22.22 mg subst. 51.78 mg — CO<sub>2</sub>; 10.20 mg — H<sub>2</sub>O; 24.96 mg subst. 5.48 cm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
 C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>Cl (264.45) obliczono: % C—63.53; % H—4.91; % OCH<sub>3</sub>—11.7;  
 znaleziono: % C—63.55; % H—5.13; % OCH<sub>3</sub>—11.34.

9)  $\alpha'$ -styrylo- $\gamma$ -metoksy- $\alpha$ -pyron (wzór 7).

Roztwór 0.2 g metoksy-kwasu, opisanego pod liczbą 8, w 10 cm<sup>3</sup> bezwodnika octowego, destylowanego z nad bezwodnego CaCO<sub>3</sub>, ogrzewałem na łaźni parafinowej w temp. 170—175° w ciągu dwóch godzin. Po ostygnięciu cieczy mieszaninę wylewałem do 100 cm<sup>3</sup> wody, mieszając bardzo starannie w celu jak najszybszego rozłożenia bezwodnika octowego; po kilku godzinach produkt zestala się, tworząc skupienia delikatnych, jedwabistych bezbarwnych igiełek. Związek przekrystalizowałem z mieszaniny eteru naftowego (18—30°) z benzenem; otrzymałem słabo kremowo zabarwione, długie pryzmatyczne igły, wolne od chlorowca, topiące się w temperaturze 138.5—139.5°. W stężonym kwasie siarkowym, związek rozpuszcza się, tworząc żółto zabarwiony roztwór, odznaczający się słabą zieloną fluorescencją. Substancja jest bardzo łatwo rozpuszczalna prawie we wszystkich organicznych rozpuszczalnikach, w eterze naftowym rozpuszcza się bardzo słabo.

#### Analiza:

26.67 mg subst. 72.29 mg — CO<sub>2</sub>; 12.80 mg — H<sub>2</sub>O; 10.42 mg subst. 2.83 cm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
 C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (228) obliczono: % C—73.68; % H—5.26; % OCH<sub>3</sub>—13.6;  
 znaleziono: % C—73.92; % H—5.36; % OCH<sub>3</sub>—14.0.

10) Ester metylowy kwasu trans-trans  $\beta$ -chloro- $\beta$ -cynamenylo-akryloilo-malonowego (wzór 8).

Chlorek, otrzymany z 9 g kwasu trans-trans -chlorocynamenylo-akrylowego, rozpuściłem w 250 cm<sup>3</sup> bezwodnego eteru i dodawałem do tego roztworu porcjami — ciągle mieszając — 6.13 g suchej, dobrze sproszkowanej soli sodowej estru metylowego kwasu malonowego. Po wprowadzeniu całej ilości soli pozostawiłem mieszaninę na 12 godzin w temp. pokojowej, następnie ogrzałem do wrzenia w ciągu 0.5 godziny. Produkt

kondensacji wydzieliłem w postaci soli miedziowej, która tworzy drobniutki, o jedwabistym połysku jasnozielone, pryzmatyczne igły. Bardzo często sól miedziowa nie wydzielala się z warstwy eterowej; wówczas odparowywałem rozpuszczalnik i otrzymaną gęstą smołę zalewałem małą ilością eteru; powodowało to wydzielenie się wyżej wymienionego związku w postaci stałej — domieszki pozostawały w roztworze. Zabieg ten powtarzałem kilkakrotnie, uzyskując dzięki temu całą ilość soli miedziowej; wydajność wynosiła 4 g. Po wygotowaniu w eterze sól miedziową rozłożyłem w zwykły sposób 4%-ym  $H_2SO_4$ ; odparowanie rozpuszczalnika powodowało osadzenie się substancji w postaci krystalicznej masy, zabarwionej na kolor kanarkowy.

Ester metylowy kwasu trans-trans- $\beta$ -chloro- $\beta$ -cynamenylakryloilo-malonowego krystalizuje się z alkoholu metylowego w postaci długich kanarkowo zabarwionych igieł o temp. top. 78—80°. Reakcja związku na chlorowiec dodatnia;  $FeCl_3$  powoduje powstawanie ciemnowisniowego zabarwienia.

#### Analiza:

26.71 mg subst. 58.60 mg —  $CO_2$ ; 11.11 mg  $H_2O$ ; 24.73 mg subst. 8.98  $cm^3 Na_2S_2O_3$ .

$C_{17}H_{15}O_3Cl$  (322.45) obliczono: % C—59.62; % H—4.65; %  $OCH_3$ —19.2;

znaleziono: % C 59.84; % H 4.66; %  $OCH_3$ —18.8.

#### 11 $\alpha'$ -styrylo- $\beta$ -karbometoksypyrnon (wzór 9).

3.6 g dobrze sproszkowanego i wysuszonego związku, opisanego pod liczbą 10, dodałem małymi porcjami — ciągle mieszając — do 200  $cm^3$  stężonego  $H_2SO_4$  ( $d=1.84$ ). Następowало szybkie rozpuszczenie się związku z czerwono-pomarańczowym zabarwieniem cieczy i prawie natychmiast zaczynał się wydzielać chlorowódor, a barwa roztworu ulegała zmianie na jasnożółtą z wyraźną zieloną fluorescencją. Każdą następną porcję dodawałem po przereagowaniu poprzedniej; po dodaniu całej ilości estru pozostawiłem roztwór w temperaturze pokojowej na przeciąg 0.5 godz., a następnie wylałem go do litra wody z lodem. Ciecz początkowo mętniała, a po pewnym czasie wydzielał się obfity osad barwy jasnożółtej; odsącałem go po upływie godziny. Podczas krystalizacji z metanolu osadzał się  $\alpha'$ -styrylo- $\beta$ -karbometoksypyrnon w postaci żółtych blaszek topiących się w temp. 203—205° z rozkładem; wydajność wynosiła 1.2 g. Reakcja produktu na chlorowiec ujemna.  $FeCl_3$  wytwarza w metanолоwym roztworze związku niezbyt intensywne, czerwone zabarwienie; kwas siarkowy stężony rozpuszcza kryształ, tworząc roztwór żółty o słabej, zielonej fluorescencji. Z roztworów alkoholowych wodny roztwór wytrąca bezbarwną sól enolową, krystalizującą się z wody w postaci bezbarwnych igielek albo blaszek.

## Analiza:

25.80 mg subst. 62.68 mg — CO<sub>2</sub>; 10.62 mg — H<sub>2</sub>O; 27.06 mg subst. 5.76 cm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
 C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (272) obliczono: % C—66.18; % H—4.41; % OCH<sub>3</sub>—11.39;  
 znaleziono: % C—66.26; % H—4.61; % OCH<sub>3</sub>—11.4.

12)  $\alpha'$ -styrylopyronon.

0.2 g związku, opisanego pod liczbą 11, ogrzewałem do wrzenia w 10 cm<sup>3</sup> metanolu, w celu rozpuszczenia się większej części substancji, następnie dodałem 20 cm<sup>3</sup> 2n NaOH i wprowadzałem 10 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O w temperaturze wrzenia mieszaniny. Po 15—20 min. gotowania wytrącona sól sodowa uległa rozpuszczeniu, powstawał klarowny roztwór, który pozostawiłem w ciągu 48 godz. w temp. pokojowej. Po tym okresie czasu dolałem 100 cm<sup>3</sup> wody, odsączyłem wydzielone domieszki i wytrąciłem (10%-ym HCl) produkt reakcji w postaci żółto zabarwionych kłaczków. Skoagulowany osad odsączyłem, przemyłem wodą do reakcji obojętnej, wysuszyłem w powietrzu i wygotowałem z eterem. Rozpuszczalnik ten usuwa drobne ilości ubocznych produktów reakcji, pozostawiając prawie zupełnie czysty  $\alpha'$ -styrylopyronon. Szybkie oziębienie roztworu substancji w alkoholu metylowym prowadziło do otrzymania związku w postaci prawie bezbarwnych blaszek, natomiast powolna krystalizacja powodowała osadzanie się brązowo-żółto zabarwionych osełkowatych igieł. Obie formy krystaliczne topią się w temp. 243—246° z rozkładem. Z roztworem chlorku żelazowego związek daje niezbyt wyraźne czerwone zabarwienie, ze stężonym kwasem siarkowym powstaje roztwór o barwie żółtej ze słabą zielonkawą fluorescencją; roztwory w ługach posiadają barwę słomkowo-żółtą.

## Analiza:

25.44 mg subst. 67.62 mg — CO<sub>2</sub>; 10.82 mg — H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (214) obliczono: % C—72.89; % H—4.67;  
 znaleziono: % C—72.49; % H—4.76.

13)  $\alpha'$ -styrylo- $\gamma$ -metoksy- $\alpha$ -pyron (wzór 7).

0.1 g laktonu (wzór 10) rozpuściłem w 0.93 cm<sup>3</sup> 2n NaOH i dodałem 0.23 g SO<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Po 15-minutowym wstrząsaniu zaczynają wydzielać się drobniutki, silnie błyszczące kryształki produktu metylowania, które po 4 godzinach odsączyłem; wydajność surowego produktu wynosiła 70 mg. Z rozcieńczonego metanolu substancja krystalizuje się w postaci drobniutkich, błyszczących igiełek słabo żółto zabarwionych, topiących się w temp. 135.5—136.5°. Następna krystalizacja z mieszaniny benzenu z eterem naftowym (t. w. 18—30°) dała produkt w postaci długich pryzmatycz-

nych, często powyginanych igieł o temp. top. 138.5—139.5°. Kwas siarkowy stężony rozpuszcza związek, tworząc roztwór barwy żółtej z zieloną fluorescencją.

Metylowanie laktonu dwuazometanem w roztworze eterowym powoduje otrzymanie tego samego produktu.

#### A n a l i z a:

25.34 mg subst. 68.56 mg — CO<sub>2</sub>; 12.12 mg — H<sub>2</sub>O; 3.48 mg subst. 2.70 cm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>1</sup> 20 n C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (228) obliczono: % C — 73.68; % H — 5.26; % OCH<sub>3</sub> — 13.6;  
znaleziono: % C — 73.79; % H — 5.35; % OCH<sub>3</sub> — 13.4.

Produkt metylowania  $\alpha'$ -styrylo-pyrnonu posiada tę samą postać krystaliczną i temp. top. co  $\alpha'$ -styrylo- $\gamma$ -metoksy- $\alpha$ -pyron, opisany pod liczbą 9. Temperatura topnienia mieszaniny obu preparatów nie wykazuje obniżenia, widmo absorpcyjne obu związków jest identyczne.

Panu Profesorowi Dr W. Lampemu składam serdeczne podziękowanie za wskazanie mi tematu pracy, cenne rady i wskazówki oraz za stałe interesowanie się przebiegiem badań.

Warszawa, Zakład Chemii Organicznej Uniwersytetu.

#### PRZYPISY:

- 1) Le Moniteur Scientifique 1872. 920. 2) C. 1908. II 888. 3) B. 47. 2902 (1914). 4) Praca doktorska Z. B u c z k o w s k i e j złożona Wydz. Fil. Uniw. Jagiel. w r. 1919.
- 5) B. 62 2515 (1929). 6) Journ. of Chem. Soc. 47. 256. 7) S. M u l l i k e n. Dissertat i o n. Leipzig (1890). 8) B. 63. 2419 (1930). 9) B. 57. 795 (1924). 10) B. 36. 3671 (1903): 11) B. 14. 1540 (1881).

### Synthese des Lactons der Mutter-Substanz des natürlichen Jangonins.

ZDZISŁAW MACIEREWICZ

Vorliegende Arbeit bezweckte die Ausarbeitung einer praktischen  $\alpha'$ -Styryl-Pyrnon Synthese, welche sich von den früher beschriebenen wesentlich unterscheidet. Während die ältere Methode — von Acetondicarbonsäureester ausgehend — einen durch die Carboxylgruppe in der Stellung  $\beta'$  substituirten Pyronon-Ring liefert, synthetisiert das neue Verfahren den heterocyklischen Ring direkt, wodurch die äusserst schwer verlaufende Carboxylgruppe-Abspaltung gänzlich wegfällt.

Der Synthesen — Gang (siehe die Beilage zur Arbeit mit der Formeln Zusammenstellung) führt — von  $\beta$ Chlorcinnamenyl-Acrylsäure ausgehend — über zwei Zwischen-Stufen durch, und endigt mit der glatt durchlaufenden Darstellung von  $\alpha'$ -Styryl-Pyrnon welcher auch einer Methylier-

ung unterworfen wurde. Das synthetisch erhaltene Produkt ist das Lacton der Mutter-Substanz des natürlichen Jangonins, für welches eine  $\alpha'$ -p. Methoxy-Styryl- $\alpha$ -Methoxy- $\gamma$ -Pyron-Formel aufgestellt wurde.

Der Verfasser ist gegenwärtig beschäftigt mit der Prüfung dieser Formel auf ihre Richtigkeit, es soll — von der p. Methoxy- $\beta$ -Chlorcinn amenyl-Acrylsäure ausgehend und die neuaufgefundene Synthese benützend — das entsprechende Lacton synthetisiert und sein Methoxy-Derivat mit dem Jangonin verglichen werden.

Warszawa, Universität, Institut für Organische Chemie.

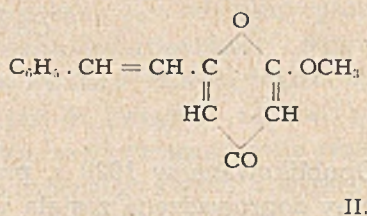
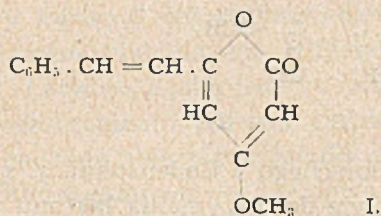


## BUDOWA $\alpha'$ PODSTAWIONYCH $\alpha$ - $\gamma$ -PYRONONÓW (I)

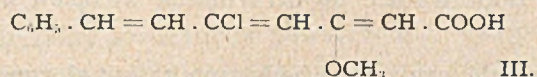
Z. MACIEREWICZ i S. JANISZEWSKA-BROŻEK

Przeprowadzono syntezę  $\alpha'$ -fenylo- $\alpha$ - $\gamma$ -pyrononu z kwasu chlorocynamonowego i estru malonowego. W wyniku kondensacji otrzymano szereg produktów przejściowych.

Badania, przeprowadzone przez jednego z nas<sup>1)</sup> nad syntezą laktonu substancji macierzystej jangoniny doprowadziły do otrzymania  $\alpha'$ -styrylo- $\alpha$ - $\gamma$ -pyrononu. Związek ten pod wpływem różnych środków metylujących tworzył jeden i ten sam eter jednometylowy. Ze względu na możliwość powstania dwóch izomerycznych metoksy pochodnych I i II, pochodzących od dwóch izomerycznych form enolowych układu pyrononowego należało ustalić budowę metoksy pochodnej.



W tym celu przeprowadzono bezpośrednią syntezę  $\alpha'$ -styrylo- $\alpha$ - $\gamma$ -metoksy- $\alpha$ -pyrononu(I), polegającą na cyklizacji kwasu  $\beta$ -metoksy- $\delta$ -chloro- $\zeta$ -fenyloheptatrienowego(III).



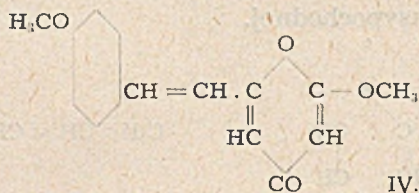
Identyczność otrzymanego związku z produktem metoksylowania laktonu substancji macierzystej jangoniny wskazywała, że  $\alpha'$ -styrylo- $\alpha$ - $\gamma$ -pyronon enolizuje się w kierunku węgla  $\gamma$ , to znaczy do grupy karbonylowej.

Powyższy fakt jest zgodny z danymi szeregu autorów, dotyczącymi kierunku enolizacji układów pyrononowych. W 1909 r. Anschütz<sup>2)</sup> prze-

przewodził systematyczne badania podstawionych w rdzeniu benzenowym pochodnych  $\alpha'$ . $\beta'$ .fenyleno. $\alpha$ . $\gamma$ .pyrononu. Szczególnie dokładnie opracowany został  $\alpha'$ . $\beta'$ .fenyleno. $\alpha$ . $\gamma$ .pyronon — zwany kwasem benzotetronowym. W wyniku działania na ten związek  $\text{PCl}_5$  lub  $\text{PBr}_5$  zastąpiono enolową grupę wodorotlenową chlorowcem. Otrzymana chloropochodna, poddana redukcji przekształciła się w kumarynę. Jest to poważny dowód, że enolizacja zachodzi w kierunku węgla  $\gamma$  — z wytworzeniem układu  $\alpha$ .pyronowego, stąd powszechnie dziś przyjęto dla  $\alpha'$ . $\gamma'$ .fenyleno. $\alpha$ . $\gamma$ .pyrononu nazwę 4.hydroksykumaryny.

Ustaleniem kierunku enolizacji układów pyrononowych zajmowali się następnie Arndt, Eistert i Martius<sup>3)</sup>. Według tych badaczy związki cyklowe o wzorze ogólnym  $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$  tak samo, jak związki łańcuchowe o budowie  $\beta$ . ketoestrów enolizują się w kierunku grupy karbonylowej, a zatem nie jest możliwe otrzymanie z nich  $\alpha$ . metoksy pochodnej.  $\gamma$ .pyronu.

W 1914 r. Borsche i Gerhardt<sup>1)</sup> podali wyniki badań analitycznych nad jangoniną — barwnikiem korzeni *Macropiper methysticum*. wysuwając hipotezę przynależności tego związku do licznie w świecie roślinnym występujących pochodnych  $\gamma$ .pyronu i przypisując mu budowę  $\alpha'$ .(p. metoksystrylo). $\alpha$ .metoksy. $\gamma$ .pyronu (IV).



Opublikowana w 1929 r. przez Borschego i Bodensteina<sup>2)</sup> synteza jangoniny doprowadzona została właściwie do otrzymania laktonu jangonowego, czyli  $\alpha'$ .(p. metoksystrylo). $\alpha$ . $\gamma$ .pyrononu. W wyniku metoksyloowania tego związku powinna była powstać jangonina — wymienieni badacze nie przeprowadzili jednak tej reakcji. Jak wynika z badań innych autorów<sup>2),3)</sup> i jednego z nas<sup>1)</sup> metoksyloowanie znanymi środkami metylującymi nie mogło doprowadzić do otrzymania związku o budowie  $\gamma$ . lecz  $\alpha$ .pyronu.

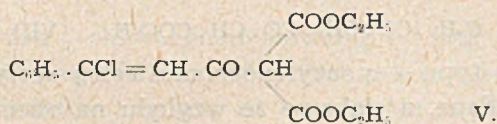
Chcąc sprawdzić, czy rodzaj podstawnika w położeniu  $\alpha'$  w pierścieniu pyrononowym nie wywiera wpływu na kierunek enolizacji, a co za tym idzie na położenie wchodzącej grupy metoksylowej, zajęliśmy się syntezą  $\alpha'$ .fenylo. $\alpha$ . $\gamma$ .pyrononu, w celu ustalenia budowy produktu metoksyloowania tego związku.

$\alpha'$ .fenylo. $\alpha$ . $\gamma$ .pyronon został otrzymany przez Arndta i Eisterta<sup>4)</sup> w wyniku ogrzewania estru benzoilooctowego. Ogólny plan naszej syntezy,

identyczny z opisanym w cytowanej pracy <sup>1)</sup>, pomyślany był tak, aby można było otrzymać również  $\alpha'$ -fenylo- $\gamma$ -metoksy- $\alpha$ -pyron, w celu porównania go z produktem metoksylowania  $\alpha'$ -fenylopyrononu.

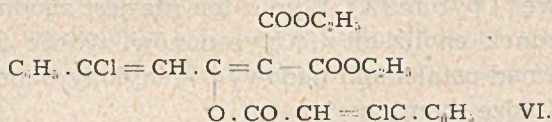
Potrzebny do syntezy kwas  $\beta$ -chlorocynamonowy otrzymano metodą Perkina <sup>2)</sup>. W wyniku reakcji powstają dwa izomeryczne związki o budowie cis i trans. Ponieważ przebieg dalszej syntezy nie wymaga określonego przestrzennego umieszczenia chloru w cząsteczce, nie rozdzielano kwasów lecz stosowano mieszaninę, którą w dalszej części pracy będziemy nazywali „kwasem  $\beta$ -chlorocynamonowym”.

Kondensacja chlorku tego kwasu z solą sodową estru malonowego doprowadziła do otrzymania obok normalnego produktu kondensacji o budowie estru etylowego kwasu  $\beta$ -chlorocynamoilomalonowego(V).



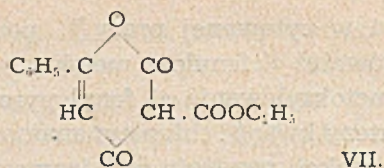
drugiego związku, nie posiadającego charakteru kwaśnego. Analiza elementarna wykazała, że jest on produktem kondensacji 1 cz. estru malonowego z 2 cz. kwasu  $\beta$ -chlorocynamonowego. Dokładną budowę tego związku ustalono na zasadzie zbadania produktów jego rozpadu działaniem alkoholowego roztworu NaOH, oraz produktu cyklizacji. Wyodrębniono i zidentyfikowano jako produkty degradacji kwas  $\beta$ -chlorocynamonowy i ester etylowy kwasu  $\beta$ -chlorocynamoilomalonowego, a w wyniku cyklizacji pod wpływem działania stęż.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  otrzymano  $\beta$ -karboetoksy  $\alpha'$ -fenylopyronon.

Łatwość, z jaką jeden z rodników kwasu  $\beta$ -chlorocynamonowego ulega odszczepieniu, pozwala sądzić, że jest on związany estrowo przez tlen. Wobec tego należy przyjąć dla związku, zawierającego dwie reszty kwasu  $\beta$ -chlorocynamonowego budowę estru etylowego kwasu  $\alpha$ -karboetoksy  $\beta$ - $\beta$ -chlorocynamoilo/oksy- $\delta$ -chlorocynamenyloakrylowego(VI).

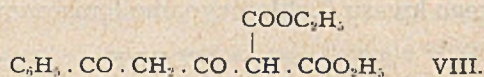


Przypuszczalny mechanizm powstawania tego połączenia jest następujący: wytworzony w pierwszej chwili ester  $\beta$ -chlorocynamoilomalonowy, jako związek o charakterze bardziej kwaśnym, wymienia swój wodór enolowy na sól w reakcji z solą sodową estru malonowego. Wytworzona w ten sposób enolowa sól estru  $\beta$ -chlorocynamoilomalonowego ulega kondensacji z nieprzereagowanym chlorkiem, dając związek (VI).

Pod wpływem stężonego  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zarówno związek V jak i VI przechodzą w  $\alpha'$ -fenylo- $\beta$ -karboetoksy-pyronon (VII).



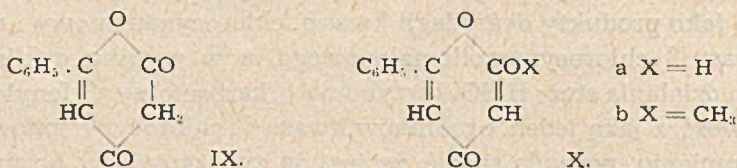
Reakcja ta, prześlędzona na związku V, przebiega dwustopniowo: najpierw zostaje usunięty z cząsteczki chlor i powstaje ester etylowy kwasu  $\gamma$ . benzoilo.  $\alpha$ . karboetoksyacetylooctowego (VIII). Ten zaś z kolei ulega cyklizacji, dając pochodną pyrononu (VII). Przy użyciu do reakcji rozcieńczonego  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , mogliśmy zatrzymać przemianę na fazie pierwszej, otrzymując dobrą wydajność związku VIII.



Związki tego typu —  $\gamma$ -acylopochodne estru acetylooctowego są do tej pory mało zbadane, a ciekawe ze względu na obecność w cząsteczce dwóch układów enolowych.

Zagadnienie to jest obecnie opracowywane i stanowi temat innej pracy.

Rozcieńczony  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na gorąco odszczepia od  $\alpha'$ . fenylo.  $\beta$ . karboetoksy-pyrononu grupę karboetoksyłową — powstaje  $\alpha'$ . fenylopyronon (IX).



Związek ten działaniem dwuazometanu został przeprowadzony w eter metylowy. Badanie widm absorpcyjnych w nadfiolecie<sup>6)</sup> wykazało, że zarówno  $\alpha'$ . fenylo.  $\alpha$ .  $\gamma$ . pyrononowi jak i jego metylowemu eterowi należy przypisać budowę  $\gamma$ -pyronu (X). Wynik ten nie jest zgodny z ogólnym poglądem na kierunek enolizacji  $\alpha$ .  $\gamma$ . pyrononów, wobec tego prowadzimy obecnie badania nad ustaleniem budowy  $\alpha'$ -fenylopyrononu i jego metylowego eteru na drodze chemicznej.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 1. Mieszanina kwasów cis i trans $\beta$ -chlorocynamonowych

Syntezę przeprowadzono metodą, opisaną przez Perkiną<sup>7)</sup>, polegającą na działaniu pięciochlorku fosforu na ester benzoiloctowy. Po przekrystalizowaniu z 50% alkoholu otrzymano bezbarwne igły o t. t. 141—142°.

Metodą Mullikena <sup>9)</sup>, polegającą na rozdzieleniu obu izomerów na zasadzie różnej rozpuszczalności w alkoholu ich soli potasowych, stwierdzono obecność w mieszaninie kwasów cis i trans. Ponieważ do dalszego przebiegu syntezy rozdzielenie nie było potrzebne, stosowano mieszaninę obu izomerów.

Ze 100 g estru benzoilooctowego otrzymano 27 g kwasów  $\beta$ -chlorocynamonowych.

## 2. Kondensacja chlorku kwasu $\beta$ -chlorocynamonowego z estrem malonowym

a) Chlorek kwasu  $\beta$ -chlorocynamonowego. — 18,2 g (0.1 m) kwasu zadano 18 cm<sup>3</sup> bezwodnego CHCl<sub>3</sub> i 75 cm<sup>3</sup> chlorku tionylu. Mieszaninę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną aż do ustania wydzielania się HCl (około 2 godz.), następnie oddestylowano nadmiar SOCl<sub>2</sub> i rozpuszczalnik. W celu usunięcia resztek SOCl<sub>2</sub> produkt reakcji zadano 3-krotnie 10 cm<sup>3</sup> CHCl<sub>3</sub> i oddestylowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Chlorku kwasowego nie destylowano, lecz używano odrazu do kondensacji.

b) Kondensacja z solą sodową malonianu etylu. — Do surowego chlorku, otrzymanego z 18.2 g kwasu  $\beta$ -chlorocynamonowego wprowadzono porcjami, oziębiając lodem, zawiesinę eterową soli sodowej malonianu etylu, otrzymanej z 16 g (0,1 m) estru i 2,3 g (0.1 m) sodu. Po 24 godz. pozostawienia mieszaniny w t. pokojowej, ogrzewano ją w ciągu 1 godz. do wrzenia i następnie zadawano rozcieńczonym kwasem solnym. Eterowy roztwór produktów reakcji przemyto wodą do odczynu obojętnego i dodano nasyconego wodnego roztworu octanu miedzi. Wykłócono dokładnie mieszaninę i pozostawiono na przeciąg 12 godz. Wydzieloną sól miedziową estru  $\beta$ -chlorocynamoilomalonowego odsączono i po wysuszeniu wygotowano z małą ilością eteru w celu uwolnienia jej od ewentualnych domieszek, a następnie przekrystalizowano z alkoholu. Krystalizuje ona w postaci jasno-zielonych igieł o t. t. 167—168°.

	$C_{12}H_{12}O_{10}Cl_2 \cdot Cu$	c. cz. 710.4
obliczono	Cl = 9.98 %	$OC_2H_5 = 25.3\%$
znaleziono	Cl = 10.17 %	$OC_2H_5 = 25.6\%$

Otrzymany w wyniku rozłożenia soli miedziowej oleisty ester kwasu  $\beta$ -chlorocynamoilomalonowego (V) użyto do cyklizacji bez dalszego oczyszczania.

## 3. Ester etylowy kwasu

 $\alpha$ -karboetoksy- $\beta$  ( $\beta$ -chlorocynamoilo)-oksy- $\delta$ -chlorocynametyloakrylowego (VI).

Z roztworu eterowego, pozostałego po oddzieleniu soli miedziowej wypadł bezbarwny osad, który po przekrystalizowaniu z alkoholu tworzył bezbarwne igły o t. t.  $97^{\circ}$ . Nie rozpuszcza się on w roztworach wodorotlenków alkalicznych i nie daje reakcji z  $\text{FeCl}_3$ .

	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{Cl}_2$	c. cz. 488.9
obliczono	$\text{Cl} = 14.51\%$	$\text{OC}_2\text{H}_5 = 18.4\%$
znaleziono	$\text{Cl} = \begin{cases} 14.9\% \\ 14.4\% \end{cases}$	$\text{OC}_2\text{H}_5 = \begin{cases} 18.5\% \\ 18.11\% \end{cases}$

0.1 mola opisanego związku rozpuszczono w 1 n. alkoholowym roztworze KOH (0.2 mola) i pozostawiono w ciągu 2 dni w t. pokojowej.

Wydzieloną sól odsączono, rozpuszczono w wodzie i wysycono roztwór dwutlenkiem węgla. Powstały olej wyciągnięto eterem (A), a roztwór wodny zakwaszono kwasem solnym, — otrzymano w ilości 0.07 m kwas  $\beta$ -chlorocynamonowy. Produkt zawarty w wyciągu eterowym (A) przeprowadzono w sól miedziową. T. t.  $167$ — $168^{\circ}$ , brak depresji w mieszaninie z solą miedziową estru kwasu  $\beta$ -chlorocynamoilomalonowego, zawartość  $\text{Cl} = 10.39\%$  i  $\text{OC}_2\text{H}_5 = 25.5\%$  potwierdziło identyczność związków. Ester etylowy kwasu  $\alpha$ -karboetoksy- $\beta$ - ( $\beta$ -chlorocynamoilo)-oksy- $\delta$ -chlorocynametyloakrylowego zadany na zimno stęż.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  przechodzi w  $\beta$ -karboetoksy- $\alpha'$ -fenylopyronon, opisany w p. 4.

4.  $\beta$ -karboetoksy- $\alpha$ -fenylopyronon (VII)

a) Z estru etylowego kwasu  $\beta$ -chlorocynamoilomalonowego. — 2 g estru, opisanego w p. 2, w wyniku rozłożenia jego soli Cu dodano porcjami do  $20\text{ cm}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1.84), oziębionego lodem skłócając energicznie; następnie pozostawiono mieszaninę w t. pokojowej. Zachodziła reakcja z wydzieleniem się HCl. Po upływie 30 sek mieszaninę reakcyjną wlewo do  $200\text{ cm}^3$  wody z lodem i odsączono szybko wydzielony osad A. Z przesączu po upływie kilku godzin wydzielał się produkt B, różny od frakcji A. Jest on opisany w p. 7. Osad A po przekrystalizowaniu z alkoholu tworzył duże, bezbarwne igły o t. t.  $134$ — $135^{\circ}$ . Związek ten posiada charakter wybitnie

kwaśny, bowiem rozpuszcza się w roztworze dwuwęglanu sodowego. Ze stężonym  $H_2SO_4$  daje bezbarwny roztwór o wyraźnej fioletowej fluorescencji.

	$C_{11}H_{12}O_5$	c. cz. 260	
obliczono	C = 64.61 %	H = 4.61 %	$OC_2H_5 = 17.30 \%$
znaleziono	C = 64.79 %	H = 4.74 %	$OC_2H_5 = 17.46 \%$

b) przeprowadzona w analogiczny sposób cyklizacja estru etylowego kwasu  $\alpha$ -karboetoksy- $\beta$  ( $\beta$ -chlorocynamoilo)-oksy- $\delta$ -chlorocynamienyloakrylowego doprowadziła również do otrzymania  $\beta$ -karboetoksy- $\alpha'$ -fenylopyrononu, co stwierdzono na zasadzie braku depresji t. t. mieszaniny obu produktów reakcji.

### 5. $\alpha'$ -fenylo-pyronon (IX)

1 g  $\beta$ -karboetoksy- $\alpha'$ -fenylopyrononu wprowadzono do mieszaniny 6 cm<sup>3</sup> stęż.  $H_2SO_4$  i 0.6 cm<sup>3</sup>  $H_2O$ , ogrzano na łaźni olejowej do 148—150°, utrzymując tę temperaturę w ciągu 1', oziębiono szybko i wylano na lód. Wytrącony kremowo-zabarwiony osad odsączono, rozpuszczono w 2% wodnym NaOH, oddzielono niewielką ilość produktu nierozpuszczonego i wytrącono rozc.  $H_2SO_4$ . Otrzymany w ten sposób  $\alpha'$ -fenylopyronon po przekryształowaniu z alkoholu topił się z rozkładem w t. 245—6°. W stęż.  $H_2SO_4$  rozpuszcza się on, tworząc roztwór bezbarwny, o słabej, fioletowej fluorescencji, której natężenie wzrasta bardzo wyraźnie po upływie kilku godzin.

	$C_{11}H_8O_3$	
obliczono	C = 70.21 %	H = 4.25 %
znaleziono	C = 70.08 %	H = 4.25 %

### 6. Produkt metoksylowania $\alpha'$ -fenylopyrononu (X)

Metylowanie przeprowadzono eterowym roztworem dwuazometanu. Mieszaninę reakcyjną pozostawiono w chłodzie w ciągu 48 godz., następnie, nie oddzielając zawartego w niej osadu, oddestylowano rozpuszczalnik i nadmiar  $CH_2N_2$ . W celu oddzielenia produktu wyjściowego, który nie wszedł w reakcję, zadano osad 2% wodnym roztworem NaOH, odsączono część nierozpuszczoną i przemyto wodą. Z przesącza po zakwaszeniu wydzielił się  $\alpha'$ -fenylopyronon.

Frację nierozpuszczalną w ługu przekrystalizowano z alkoholu. Otrzymano bezbarwne, błyszczące blaszki o t. t. 129°.

	$C_{12}H_{10}O_3$	c. cz. 202	
obliczono	C = 71.23 %	H = 4.95 %	OCH <sub>3</sub> = 15.35 %
znaleziono	C = 71.12 %	H = 4.92 %	OCH <sub>3</sub> = 15.50 %

### 7. Ester etylowy kwasu $\alpha$ -karboetoksy- $\gamma$ -benzoiloacetylooctowego VIII

Produkt B, otrzymany w p. 4 wykazywał depresję w mieszaninie z  $\beta$ -karboetoksy- $\alpha'$ -fenylopyronem. Z eteru naftowego krystalizował w drobnych bezbarwnych igłach o t. t. 64°. Próba na Cl dała wynik ujemny. Związek ten rozpuszcza się w wodnym rozcieńczonym NaOH i wytrąca niezmienny po zakwaszeniu. Jeżeli po wylaniu do wody mieszaniny reakcyjnej, opisanej w p. 4, nie oddzielono natychmiast produktu A, po upływie kilku godzin osad składał się z mieszaniny związków A i B. W celu rozdzielenia ich rozpuszczano osad w 2% wodnym roztworze NaOH i nasycano dwutlenkiem węgla — wydzielał się z roztworu produkt B, natomiast produkt A wytrącał się z przesącza po zakwaszeniu kwasem mineralnym.

	$C_{16}H_{18}O_6$	c. cz. 306	
obliczono	C = 62.74 %	H = 5.88 %	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> = 29.41 %
znaleziono	C = 62.65 %	H = 5.88 %	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> = 29.0 %

Ester etylowy kwasu  $\alpha$ -karboetoksy- $\gamma$ -benzoilo-acetylooctowego (produkt B) pod wpływem działania stężonego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> przechodzi w  $\beta$ -karboetoksy- $\alpha'$ -fenylopyronon.

P. mgr. K. Grajnertowi składamy podziękowanie za wykonanie analizy elementarnej opisanych związków.

### STRESZCZENIE

W 1939 r. Z Macierewicz otrzymał  $\alpha'$ -styrylo- $\gamma$ -metoksy- $\alpha$ -pyron w wyniku cyklizacji kwasu  $\beta$ -metoksy- $\delta$ -chloro- $\epsilon$ -fenyloheptatrienowego, jak również metylowania  $\alpha'$ -styrylo- $\alpha$ - $\gamma$ -pyrononu i wykazał w ten sposób że enolizacja tego układu pyronowego zachodzi w kierunku węgla  $\gamma$ . Nasu-



waly się wątpliwości, czy metylowanie laktonu jangonowego może doprowadzić do otrzymania  $\alpha$ -metoksy- $\alpha'$ -(p-metoksystrylo)- $\gamma$ -pyronu. Celem obecnej pracy było sprawdzenie, czy charakter podstawnika w położeniu pierścienia pyrononowego może wpływać na kierunek enolizacji. W wyniku kondensacji kwasu  $\beta$ -chlorocynamonowego z estrem malonowym otrzymano ester kwasu  $\beta$ -chlorocynamoilomalonowego (V) i ester kwasu  $\alpha$ -karboetoksy- $\beta/\beta$ -chlorocynamoiloo / .oksy- $\delta$ -chlorocynamenyloakrylowego (VI). Pod wpływem działania  $H_2SO_4$ , oba te związki dają jako produkt przejściowy ester kwasu  $\alpha$ -karboetoksy- $\gamma$ -benzoiloacetylooctowego (VIII), który z kolei ulega cyklizacji z wytworzeniem  $\alpha'$ -fenylo- $\beta$ -karboetoksy- $\alpha$ - $\gamma$ -pyrononu. Usunięcie grupy karboetoksy doprowadziło do otrzymania  $\alpha'$ -fenylopyrononu. Związek ten, oraz jego eter metylowy wykazują w nadfiolecie maximum absorpcji, odpowiadające ugrupowaniu  $\alpha$  .  $\beta$  . nienasyconego ketonu.

Warszawa, Zakład Chemii Organicznej Uniwersytetu

Otrzymano 23.XII.1949.

#### PRZYPISY

- 1) Z. Macierewicz. Sprawozd. z Posiedzeń Wydz. III Tow. Nauk. Warsz. 32, 37—61 (1939); 2) A. 267, 196, 219 (1909); 3) A. 499, 228 (1932); B. 68, II, 1572 (1935); 4) B. 47, 2902 (1914); 5) B. 62, 2515 (1929); 6) B. 69, 2373 (1936); 7) Soc. 47, 240 (1885); 8) Z. Macierewicz i wsp. Sprawozdanie z Posiedzeń Wydz. III Tow. Nauk. Warsz. (1949). 9) Dysertacja, Lipsk (1890).

### The Structure of $\alpha'$ -substituted $\alpha$ , $\gamma$ -pyronones

by

Z. MACIEREWICZ and S. JANISZEWSKA-BROŻEK

Z. Macierewicz succeeded in 1939 in synthesizing  $\alpha'$ -styryl- $\gamma$ -methoxy- $\alpha$ -pyrone both as a result of cyclisation of  $\beta$ -methoxy- $\delta$ -chloro- $\zeta$ -phenylheptathrienoic acid and through the methylation of  $\alpha'$ -styryl- $\alpha$ - $\gamma$ -pyronone. The above reactions proved that the keto-enol transformation takes place towards  $\gamma$ -carbon atom.

Some objections have arisen however as to the formation of  $\alpha$ -methoxy- $\alpha'$ -(p-methoxystyryl)- $\gamma$ -pyrone from the yangonlactone in the methylation process.

Work was undertaken by the authors to prove the influence of the substitute group in  $\alpha'$ -position to pyrone ring on the direction of keto-enol transformation.

Condensation of  $\beta$ . chlorocinnamic acid with malonic ester resulted in the formation of the ester of  $\beta$ . chlorocinnamoylmalonic acid (V) and the ester of  $\alpha$ . carboethoxy .  $\beta/\beta$ . chlorocinnamoyl / . oxy .  $\delta$ . chlorocinnamonylacrylic acid (VI). The above compounds under the influence of  $H_2SO_4$  give as an intermediate product the ester of  $\alpha$ . carboethoxy .  $\gamma$ . benzoylacetylic acid (VIII), which undergoes cyclisation with the formation of  $\alpha'$ . phenyl .  $\beta$ . carboethoxy .  $\alpha$ .  $\gamma$ . pyronone. The removal of the carboethoxy group yields  $\alpha'$ . phenylpyronone.

Absorption maximum in ultraviolet of  $\alpha'$ . phenylpyronone and its methyl ether suggest the configuration of  $\alpha$ .  $\beta$ . unsaturated ketone.

## O TRWAŁOŚCI HYDROZOLU CHLORKU SREBRA.

HALINA BASIŃSKA.

Zbadano absorpcję światła przez dodatnie i ujemne hydrozole chlorku srebra przy różnych stężeniach fazy rozproszonej, posługując się fotokolorymetrem typu Langego. Stwierdzono, że występujące w zależności od stężenia fazy rozproszonej zmiany trwałości są wywołane przez obecność azotanu potasu.

### I. Część teoretyczna.

Zol hydrofobowy nazywamy trwałym, jeżeli micelle nie skupiają się w większe agregaty, albo też skupiają się dopiero po dłuższym czasie. Chociaż tego rodzaju sprecyzowanie nie jest ściśle, jednakże nie rozporządzamy właściwie żadnym innym bardziej określonym miernikiem trwałości zolu.

Trwałość zoli liofobowych jest uzależniona w dużym stopniu od obecności elektrolitów. Miarą oddziaływania elektrolitu na koloid jest jego wartość koagulacyjna. Wartością koagulacyjną nazywamy takie minimalne stężenie elektrolitu, które w określonych warunkach i po określonym czasie zmienia stopień dyspersji zolu w tak silnym stopniu, że ulega on szybkiej sedymentacji, albo też wytrąca się w formie makroskopowego osadu. Wartości koagulacyjne są oznaczane najczęściej wizualnie, przez obserwację gołym okiem.

Z punktu widzenia kinetyki koagulacji byłoby najwłaściwszym uznać za kryterium trwałości stopień dyspersji zolu, albo średni promień jego cząsteczek. Istotnie bowiem, wynikiem zmniejszonej trwałości zolu jest łączenie się cząsteczek fazy rozproszonej w większe agregaty, a zatem zmniejszenie stopnia dyspersji układu.

Z tego punktu widzenia zmiana barwy hydrozolu złota pod wpływem elektrolitów może być miernikiem stopnia koagulacji, gdyż niezależnie od przebiegu sedymentacji zostaje wywołana przez zmianę stopnia agregacji.

Wartość koagulacyjna elektrolitu charakteryzuje trwałość zolu tylko dla jednego, określonego stanu wtedy, gdy proces odbywa się bardzo szybko. Nie pozwala natomiast na śledzenie procesu koagulacji w szerszym zakresie stężeń lub temperatur, a więc nie pozwala na wyprowadzenie bardziej rozległej syntezy.

Obserwacja trwałości zolu w szerszym zakresie stężeń, gdy nie następuje gwałtowna sedymentacja lub wytrącanie się fazy rozproszonej w formie osadu, nie jest naogół możliwa na drodze wizualnej. Można by zastosować w tym celu liczenie cząstek w ultramikroskopie; liczenie to napotyka jednakże na liczne trudności, zwłaszcza w pomiarach seryjnych. Zresztą sam fakt konieczności rozcieńczenia zolu do pomiarów ultramikroskopowych zmienia zasadniczo warunki istnienia zolu. Np. pod wpływem rozcieńczenia zoli chlorowcowych srebra wodą zostają wywołane gruntowne zmiany w strukturze micelli, na co wskazują badania ultraelektroforetyczne A. B a s i ń s k i e g o<sup>1)</sup>, oraz H. R. K r u y t a i współpracowników<sup>2)</sup>.

Aby śledzić zachowanie się zoli w szerszym zakresie możliwych stanów istnienia, należy obrać metody specjalne. Tutaj właśnie okazują się pomocne metody optyczne, zwłaszcza pomiar absorpcji światła, lub też efekt T y n d a l l a.

Badania lat ostatnich, np. H. R. K r u y t a i S. A. T r o e l s t r a<sup>3)</sup>, B. T e ż a k a<sup>4)</sup> i innych, wykazały, że na podstawie pomiarów absorpcji światła lub efektu Tyndala można nieraz wyciągnąć daleko idące wnioski o stopniu agregacji i o trwałości zolu.

Przeprowadzając badania porównawcze nad stabilizacją koloidów, należy mieć zawsze na uwadze, że trwałość zoli uwarunkowana tendencją łączenia się micelli w większe agregaty zależy od wielu parametrów, jak stężenie zolu, lepkość, temperatura, charakter ośrodka dyspersyjnego itp.

Aby być upoważnionym do wyciągania wniosków, należy zachować możliwie identyczne warunki eksperymentowania, zmieniając tylko jeden z badanych parametrów.

W pracy poniższej zostały zestawione wyniki badań nad trwałością dodatnich i ujemnych hydrozoli chlorku srebra, w szerokim zakresie stężeń stabilizującego elektrolitu, oraz w różnych stężeniach fazy rozproszonej.

## II. Część doświadczalna.

### A. Sposób badania.

Dodatnie i ujemne hydrozole chlorku srebra otrzymałam w następujący sposób:

Do wymytych i wyparzonych kolbek jenajskich na 100 cm<sup>3</sup>, dodawałam z pipety odpowiednie objętości chlorku potasowego, albo azotanu srebra, dopełniałam wodą do 20 cm<sup>3</sup> i wreszcie, wśród ciągłego mieszania, dolewałam z pipety 10 cm<sup>3</sup> azotanu srebra, lub chlorku potasowego. Zole ujemne otrzymywałam przez wlewanie azotanu srebra do nadmiaru chlorku potasowego, zaś zole dodatnie przez wlewanie chlorku potasowego do nadmiaru azotanu srebra. Roztwory soli przygotowywałam z najczystszych preparatów Mercka lub Kahlbauma.

Absorpcję światła mierzyłam za pomocą fotokolorymetru typu Langego z dwiema fotokomórkami sprzężonymi różnicowo, z zastosowaniem galwanometru zwierciadlanego. Naczynia absorpcyjne miały kształt probówek o średnicy około 2,5 cm. Pomiary przeprowadzałam przy użyciu filtra czerwonego lub zielonego. Koloid wlewałam zaraz po otrzymaniu do naczynka pomiarowego i, odczytując czas na sztopercze, mierzyłam absorpcję światła zazwyczaj w następujących odstępach czasu: 1/4; 1/2; 1; 2,5; 5 i 10 minut.

Jonem stabilizującym koloid ujemny jest w opisanych warunkach jon chloru, zaś koloid dodatni — jon srebra. Strukturę ultramikronów możemy przedstawić schematycznie w następujący sposób:

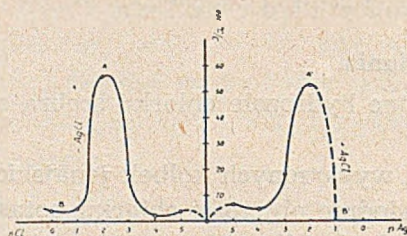


### B. Dodatnie i ujemne hydrozole chlorku srebra.

W powyżej opisany sposób przeprowadzałam badania z dodatnimi i ujemnymi zolami chlorku srebra o trzech stężeniach fazy rozproszonej: 10, 1,0 i 0,1 mmoli AgCl w litrze. Stężenie soli stabilizującej i zarazem koagulującej zmieniałam w szerokim zakresie od 0 do 1000 mmoli KCl i AgNO<sub>3</sub> w litrze.

**Koloid stężony**, o zawartości 10 mmoli AgCl w litrze, wykazuje stosunkowo wąskie granice trwałości od pAg = 2 do pCl = 2.

Aby fazę rozproszoną utrzymać całkowicie w stanie dyspersji, konieczne jest określone, minimalne stężenie stabilizującego elektrolitu. Przy mniejszych stężeniach stabilizującego elektrolitu koloid wytrąca się w postaci gruboziarnistego osadu (patrz rysunek 1 — linia przerywana).



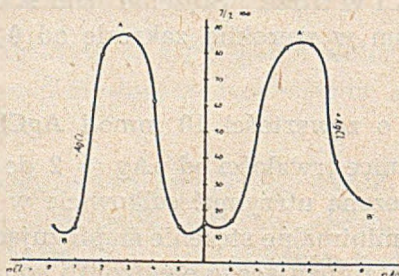
Rys. 1.

Wyniki pomiarów w odniesieniu do zolu stężonego odtworzyłam na rysunku 1., odkładając na osi odciętych stężenia nadmiaru elektrolitu, wyrażone w jednostkach logarytmicznych, zaś na osi rzędnych wartości  $\frac{I}{I_0} \cdot 100$ . Otrzymany wykres jest charakterystyczny i rzuca światło na warunki trwałości zolu.

Gałąź OA odpowiada wzrastającej przezroczystości zolu ujemnego wskutek wzrostu stężenia stabilizującego jonu chloru. Przy stężeniu około 10 mmoli KCl w litrze koloid osiąga maksymalną przezroczystość i trwałość; następnie zaś wzdłuż gałęzi AB przezroczystość zolu maleje, gdyż nadmiar KCl zaczyna działać koagulująco. Już przy stężeniu około 100 mmoli KCl w litrze daje się zaobserwować po kilku minutach wyraźna sedimentacja.

Analogiczny wykres jak dla zolu ujemnego otrzymujemy również i dla zolu dodatniego. Możemy znowu wyróżnić gałąź OA', odpowiadającą rosnącej przezroczystości, dalej gałąź A'B', będącą wynikiem koagulującego działania  $\text{AgNO}_3$  po przekroczeniu maksymalnej trwałości. Linia kreskowana oznacza stężenia, przy których wytrąca się gruboziarnisty osad. Koagulujące działanie nadmiaru  $\text{AgNO}_3$  jest bardzo silne i faza rozproszona wytrąca się od razu w postaci gruboziarnistego osadu.

Przejdźmy z kolei do **zolu dziesięciokrotnie rozcieńzonego**, o stężeniu 1 mmola AgCl w litrze (patrz rysunek 2). Po zmieszaniu równoważnych

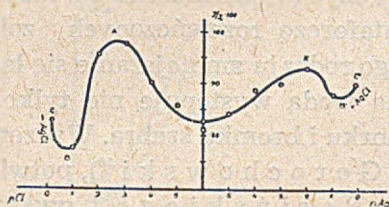


Rys. 2.

ilości KCl i  $\text{AgNO}_3$  nie wytrąca się osad, lecz jedynie przezroczystość zolu jest stosunkowo mała.

Koagulujące działanie nadmiaru elektrolitu staje się wyraźne powyżej około 10 mmoli elektrolitu w litrze zarówno dla zolu ujemnego jak i dodatniego. Największą przezroczystość wykazuje zol przy stężeniu od 1 do 10 mmoli KCl albo  $\text{AgNO}_3$  w litrze. Powyżej 1000 mmoli KCl w litrze przezroczystość zoli ujemnych zaczyna rosnać, co jest niewątpliwie wynikiem tworzenia się rozpuszczalnych kompleksów.

**Koloid najbardziej rozcieńczony**, zawierający 0,1 mmola  $\text{AgCl}$  w litrze, wykazuje obraz analogiczny do poprzednich (patrz rysunek 3). Jeszcze wyraźniej daje się zaobserwować wzrost przezroczystości zolu powyżej stężenia 100 mmoli zarówno KCl, jak i  $\text{AgNO}_3$  w litrze roztworu.



Rys. 3.

Przy stężeniu około 2000 mmoli elektrolitu w litrze roztwór jest całkowicie klarowny wskutek tworzenia się kompleksów. Przechodzimy w ten sposób od układu mikro-niejednorodnego do układu jednorodnego, złożonego z jednej fazy ciekłej roztworu.

Otrzymane wykresy tworzą plastyczny obraz złożonych procesów, jakie są wynikiem krystalizacji, rekrystalizacji i wreszcie działania kompleksotwórczego między fazą rozproszoną i ośrodkiem dyspersyjnym. Stanowią one mogą ciekawą ilustrację prawa periodyczności P. von W e y m a r n a<sup>5)</sup>.

Wyniki uzyskane przeze mnie pozostają w zgodności z wynikami uzyskanymi przez B. T ę ż a k a<sup>6)</sup> dla ujemnego zolu chlorku srebra na podstawie pomiarów efektu T y n d a l l a.

### C. Zjawisko asymetrii hydrozoli chlorowcowych srebra.

Z pośród haloidków srebra w stanie koloidalnym najlepiej została dotychczas zbadana trwałość ujemnego jodku srebra, który jest najmniej rozpuszczalny i dlatego najtrwalszy<sup>7)</sup>. Z badań H. R. K r u y t a i P. C. van der Willig e n a<sup>8)</sup> wynika, że minimalne stężenie jonów jodu, niezbędne

do utrzymania zolu jodku srebra o określonym stężeniu w stanie całkowitej dyspersji, jest znacznie mniejsze, niż stężenie jonów srebra. Autorzy tłumaczą powyższe zjawisko istnieniem położenia asymetrycznego, uwarunkowanego tym, że punkt obojętności elektrycznej nie pokrywa się z punktem równoważności stechiometrycznej. Istnienie tej asymetrii potwierdzają pomiary potencjometryczne stężenia jonów srebra w roztworze, powstającym przez zmieszanie równoważnych ilości  $KJ$  i  $AgNO_3$ . Istotnie bowiem w ośrodku dyspersyjnym występuje wówczas wyraźny nadmiar jonów srebra w stosunku do tej ilości, jaka wynika z iloczynu rozpuszczalności. Jako dalszy argument, popierający istnienie położenia asymetrycznego, uważają H. R. K r u y t i P. C. van der Willigen fakt, że hydrozol dodatni  $AgJ$  w obecności nadmiaru jonów srebra zmniejsza pod wpływem rozcieńczania wodą swój ładunek elektryczny aż do zera, zyskując wreszcie w dużych rozcieńczeniach ładunek ujemny. Badając ultramikroskopowo kataforezę rozcieńczonych zolów srebra, stwierdził A. B a s i ń s k i<sup>9)</sup>, że tego rodzaju zmniejszanie się ładunku dodatniego pod wpływem rozcieńczania wodą występuje nie tylko u jodku srebra, lecz jeszcze wyraźniej u chlorku i bromku srebra. Wyczerpujące badania w tym kierunku prowadził A. G o r o c h o w s k i<sup>10)</sup>, potwierdzając wyniki uzyskane wcześniej przez A. B a s i ń s k i e g o i wykazując, że wartość  $pAg$ , odpowiadająca stanowi izoelektrycznemu jodku srebra, wzrasta w miarę wzrostu stężenia fazy rozproszonej, zbliżając się do wartości wynikającej z iloczynu rozpuszczalności.

H. R. K r u y t i E. J. V e r w e y<sup>11)</sup> obliczyli na podstawie miareczkowań konduktometrycznych i potencjometrycznych jonów wodorowych, tworzących powłokę zewnętrzną ultramikronów jodku srebra, że punkt ładunku zerowego (Ladungsnulppunkt) cząstek  $AgJ$  zostaje osiągnięty dopiero przy stężeniu  $10^{-6}$  gramojonów jodu w litrze, a więc jest silnie przesunięty w kierunku nadmiaru jonów srebra.

Asymetria jodku srebra została potwierdzona wszechstronnie i nie budzi specjalnych wątpliwości, co nie jest jednakże dowodem, że występuje ona w równej mierze i u pozostałych zoli chlorowcowych srebra. Niektórzy jednak autorzy przypuszczali do niedawna, że analogiczna asymetria, jak u jodku, występuje również u bromku i u chlorku srebra, chociaż materiał dowodowy w tym kierunku nie był bynajmniej przekonujący. Z badań A. B a s i ń s k i e g o i współpracowników<sup>12)</sup> wynikało, że nieznaczna asymetria występuje również w chlorku srebra o niezbyt małym stężeniu fazy rozproszonej, ale w kierunku przeciwnym niż u jodku. Bromek srebra zajmuje miejsce pośrednie.

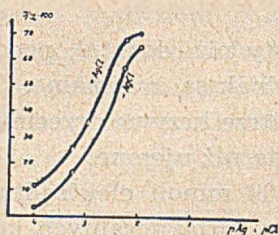
Zagadnienie asymetrii posiada znaczenie, ogólniejsze, gdyż może stanowić przyczynę nieznacznych wprawdzie, lecz systematycznych błę-



dów, występujących podczas miareczkowania potencjometrycznego. Dlatego też uważałam za celowe przeprowadzenie badań nad absorpcją światła przez zole dodatnie i ujemne w szerszych granicach stężeń fazy rozproszonej i dodanego elektrolitu, rozszerzając w ten sposób pomiary A. Basińskiego i S. Sawickiej.

#### D. Porównanie zoli dodatnich i ujemnych.

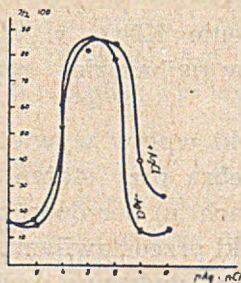
Przezroczystość zoli dodatnich i ujemnych mierzyłam w sposób opisany poprzednio przy nadmiarze KCl lub  $\text{AgNO}_3$  od 0 do 1000 mmoli w litrze oraz przy trzech stężeniach fazy rozpuszczonej: 10, 1 i 0,1 mmoli  $\text{AgCl}$  w litrze. Wyniki przedstawiłam graficznie, odkładając na osi odciętych  $p\text{Ag}$  względnie  $p\text{Cl}$ , zaś na osi rzędnych przezroczystość zoli.



Rys. 4.

Na rysunku 4. przedstawiłam przezroczystość zoli dodatnich i ujemnych przy stężeniu 10 mmoli  $\text{AgCl}$  w litrze. Jak z niego widzimy, w całym zakresie możliwych do badania stężeń elektrolitu zol dodatni jest bardziej przezroczysty niż ujemny, różnice jednak nie przekraczają kilkunastu procentów.

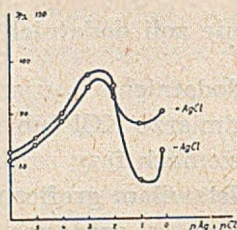
Gdy stężenie fazy rozproszonej maleje do 1 mmola  $\text{AgCl}$  w litrze, przezroczystość zoli dodatnich i ujemnych aż do 10 mmoli znajdującego się w nadmiarze elektrolitu, jest prawie jednakowa (patrz rysunek 5). Istotnie bowiem różnice przezroczystości są tak nieznaczne, że nie prze-



Rys. 5.

kraczącą błędu doświadczenia. Przy stężeniu jednakże około 10 mmoli elektrolitu w litrze krzywe przezroczystości przecinają się, a zole dodatnie stają się znacznie bardziej przezroczyste niż ujemne.

Zjawisko odwraca się w zolu najbardziej rozcieńczonym, przy stężeniu 0,1 mmoli AgCl w litrze (patrz rysunek 6). Zol ujemny jest miano-



Rys. 6.

wicie bardziej przezroczysty niż dodatni, podobnie jak przy bromku i jodku srebra. Różnice jednak są minimalne. Dopiero w granicach stężenia od 10 do 50 mmoli w litrze krzywe przecinają się, a zole dodatnie stają się bardziej przezroczyste niż ujemne.

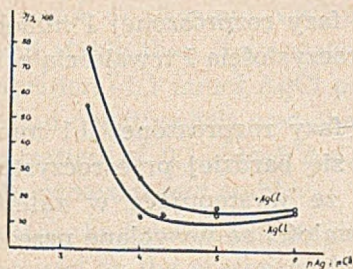
Powyżej stężenia 100 mmoli elektrolitu w litrze następuje dysocjacja i tworzenie się łatwo rozpuszczalnych kompleksów, wskutek czego przezroczystość rośnie.

Reasumując wyniki pomiarów, stwierdzamy, że wzajemne ustosunkowanie się przezroczystości zoli zależy od stężenia fazy rozproszonej. Przy dużych stężeniach zol dodatni jest bardziej przezroczysty niż ujemny; przy stężeniach mniejszych różnice się zacierają, a wreszcie przy stężeniach małych bardziej przezroczysty jest zol ujemny.

Ponieważ podczas otrzymywania zoli chlorku srebra przez działanie chlorku potasowego na azotan srebra powstaje zawsze w równoważnych ilościach azotan potasu, nasuwało się przypuszczenie, że właśnie azotan potasowy może stanowić przyczynę zależności przezroczystości zoli od stężenia fazy rozproszonej.

Istotnie bowiem stężenie  $\text{KNO}_3$  w zolu stężonym wynosiło 10 mmoli w litrze, natomiast w najbardziej rozcieńczonym zaledwie 0,1 mmola w litrze.

Aby przekonać się, jaki wpływ wywiera  $\text{KNO}_3$ , zmierzyłam przezroczystość zoli chlorku srebra przy stężeniu 1 mmola AgCl w litrze, w dwóch równoległych seriach: a) bez dodatku  $\text{KNO}_3$ ; b) w obecności 10 mmoli  $\text{KNO}_3$  w litrze. Wyniki przedstawiłam na rysunku 7. Jak widzimy, w obecności  $\text{KNO}_3$  zol dodatni wykazuje większą przezroczystość niż zol ujemny.



Rys. 7.

Na podstawie tych doświadczeń dochodzimy do wniosku, że większa przezroczystość zoli dodatnich, niż ujemnych przy dużych stężeniach fazy rozproszonej, jest wynikiem obecności azotanu potasowego, który działa silniej koagulująco na zole ujemne niż na dodatnie. W obecności azotanu potasowego ujemne hydrozole chlorku srebra wykazywałyby prawdopodobnie przy każdym stężeniu fazy rozproszonej nieco większą przezroczystość, niż zole dodatnie, podobnie jak jodek i bromek srebra. Dopiero przy większych stężeniach elektrolitu ( $KCl$  lub  $AgNO_3$ ) występują anomalie, związane z powstawaniem połączeń kompleksowych.

Uważam za miły obowiązek wyrazić wdzięczność kierownikowi Zakładu, Panu Profesorowi drowi Antoniemu Basińskiemu, za stworzenie warunków, umożliwiających mi pracę naukową.

### STRESZCZENIE.

1. Zbadano absorpcję światła przez dodatnie i ujemne hydrozole chlorku srebra, posługując się fotokolorymetrem typu Langego z dwiema fotokomórkami sprzężonymi różnicowo przy użyciu galwanometru zwierciadlanego oraz filtru czerwonego lub zielonego.

2. Badania przeprowadzono z trzema stężeniami fazy rozproszonej, a mianowicie 0,1, 1,0 i 10 mmoli  $AgCl$  w litrze, zmieniając przy tym stężenie elektrolitu ( $KCl$  lub  $AgNO_3$ ) w szerokim zakresie stężeń od 0 do 1000 mmoli w litrze.

3. Porównano przezroczystość zoli dodatnich i ujemnych przy tym samym stężeniu fazy rozproszonej i przy jednakowym nadmiarze elektrolitu ( $AgNO_3$  lub  $KCl$ ), uzyskując następujące wyniki:

- a) Przy stężeniu fazy rozproszonej 10 mmoli  $AgCl$  w litrze zole dodatnie są bardziej przezroczyste i bardziej trwałe niż ujemne;

- b) Przy stężeniu fazy rozproszonej 1 mmol AgCl w litrze, różnice między przezroczystością i trwałością zoli dodatnich i ujemnych zacierają się;
- c) Przy stężeniu fazy rozproszonej 0,1 mmoli AgCl w litrze, zole ujemne stają się bardziej przezroczyste i trwałe niż dodatnie.
4. Stwierdzono, że występujące w zależności od stężenia fazy rozproszonej zmiany trwałości są wywołane przez obecność azotanu potasowego.

Otrzymano 27.IX.1949.

#### PRZYPISY

- 1) A. Basiński Kolloid - Beih. 36. 257 (1932). Roczniki Chemii 13. 117 (1933); (2) H. R. Kruyt i P. C. van der Willigen. Z Physik. Chem. A. 139. 53 (1928); 3) S. A. Troelstra i H. R. Kruyt. Kolloid - Beih. 54. 225 (1943); 4) B. Teżak. Archiv Za Kemiju XIX. 9, 19, 29 (1927); 5) P. V. Weimarn „Die Allgemeinheit des Kolloidzustandes“ Dresden u. Leipzig 145. (1925); 6) B. Teżak. Archiv za Kemiju 19. 9 (1947); 7) H. R. Kruyt i P. C. van der Willigen. Z. Physik. Chem. A 139. 53 (1928); A. Basiński. Kolloid - Beihefte 36. 257 (1937) — tamże zebrana literatura wcześniejsza; Roczniki Chemii 13. 117 (1933); 12. 1017 (1924); 15. 220 (1935); H. R. Kruyt i E. J. Verwey. Z. Physik. Chem. A. 167, 137, 149. 312 (1933); G. N. Gorochowsky J. Phys. Chem. 39. 465 (1935); G. N. Gorochowsky i R. J. Protassow. Z. Physic. Chem. A. 174. 122 (1935); Žurnal Fiz. Chimii 7. 354 (1936); 8) H. R. Kruyt i P. C. van der Willigen. Z. Physic. Chem. A. 139. 53 (1928); 9) A. Basiński. Kolloid-Beih. 36. 257 (1932); Roczniki Chemii 17. 117 (1937); 10) G. N. Gorochowsky i J. R. Protasow. Z. Physic. Chem. A. 174. 122 (1934); Žurn. Fiz. Chimii 7. 352 (1936); 11) H. R. Kruyt i E. J. Verwey. Z. Physic. Chem. A. 167, 137, 149, 312 (1933); G. H. Jounker — Rozprawa Doktorska 1943. Utrecht; 12) A. Basiński i S. Sawicka. Roczniki Chemii 17. 605 (1937)

#### Studies on the stability of silver chloride sol.

by

HALINA BASIŃSKA

1. The aim of the present work is to investigate the light absorption by the positive and negative silver chloride sols. It has been made with the aid of the Lange photocolormeter with two photocells, a mirror galvanometer and red and green filters.

2. Three different concentration of the sol were investigated: 0,1, 1,0 and 10 mmol AgCl per litre, the concentration of the electrolyte (KCl or AgNO<sub>3</sub>) varying in a wide range from 0 to 1000 mmol per litre.

3. Transparencies of the positive and negative sols with equal concentrations and equal excess of electrolyte (KCl or AgNO<sub>3</sub>) were compared. The following results were obtained:

a) with a concentration of 10 mmol AgCl per litre the positive sols are more transparent and stable than the negative ones;

b) with a concentration of 1 mmol AgCl per litre no distinct difference between positive and negative sols was observed;

c) with a concentration of 0,1 mmol AgCl per litre the negative sols began to be more transparent and stable.

4. It was found that the variation of stability following the change of sol concentration is caused by the presence of potassium nitrate.

## O TRWAŁOŚCI HYDROZOLU RODANKU SREBRA.

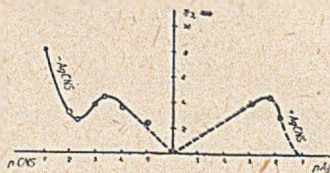
HALINA BASIŃSKA

Zbadano absorpcję światła przez dodatnie i ujemne hydrozole rodanku srebra, posługując się fotokolorymetrem typu Langego. Z pomiarów wynika, że przy nieznacznych stężeniach elektrolitu przezroczystość zoli ujemnych jest naogół znacznie większa, niż dodatnich. Przy większych stężeniach elektrolitu istnieją również zakresy stężeń elektrolitu, gdzie zol ostatni jest bardziej przezroczysty, niż zol ujemny.

## A. Zakres trwałości hydrozolu rodanku srebra.

Badania przeprowadzałam w identyczny sposób i w identycznym zakresie stężeń fazy rozproszonej i znajdującego się w nadmiarze elektrolitu, jak przy chlorku srebra<sup>1</sup>).

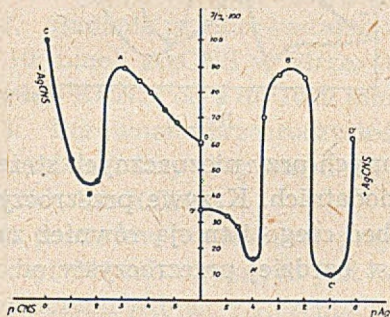
Zole stężone o zawartości 10 mmoli AgCNS w litrze odznaczają się bardzo małą trwałością. Próg trwałości wynosi dla zolu ujemnego  $5 \cdot 10^{-6}$  moli KCNS, zaś dla zolu dodatniego  $7,5 \cdot 10^{-4}$  moli AgNO<sub>3</sub> w litrze. Zol dodatni jest wogóle bardzo nietrwały, gdyż daje się otrzymać zaedwie w zakresie pAg od około 3 do około 2. Poza granicami tych stężeń elektrolitu wytrąca się gruboziarnisty osad. Zol ujemny jest wprawdzie trwały w dość szerokim zakresie stężeń od pCNS 5 do około 1, jednakże w całym zakresie stężeń wykazuje bardzo małą przezroczystość, poniżej 10% (patrz rysunek 1).



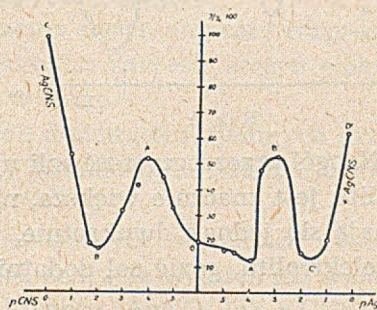
Rys. 1

Zole bardziej rozcieńczone, o stężeniu fazy rozproszonej 1 mmol AgCNS w litrze, zachowują się w sposób charakterystyczny. Przezroczystość zolu po zmieszaniu równoważnych ilości KCNS i AgNO<sub>3</sub> zależy bardzo wyraźnie od tego, czy dolewamy AgNO<sub>3</sub> do KCNS, czy też odwrotnie. W pierwszym przypadku zol wykazuje znacznie większą prze-

zroczystość. Po kilku jednak minutach różnice się wyrównują całkowicie (porównaj rysunek 2. po 1 minucie z rysunkiem 3. po 5 minutach). Tyndalogram ujemny wykazuje jednakże odmienny bieg niż dodatni. Gałąź OA odpowiada rosnącej przezroczystości pod wpływem wzrastającego stężenia stabilizującego rodanku; gałąź AB odtwarza proces koagulacji po przekroczeniu maksimum przezroczystości; wreszcie gałąź BC jest wynikiem tworzenia się soli kompleksowych między rodankiem srebra i rodankiem potasu.



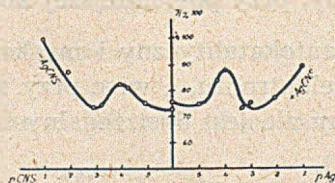
Rys. 2



Rys. 3

Dla zolu dodatniego charakterystyczny jest początkowy spadek przezroczystości wzdłuż  $O'A'$ . Dopiero po przekroczeniu minimum następuje wzrost przezroczystości wzdłuż  $B'C'$ , aż do wartości maksymalnej, następnie spadek wzdłuż  $B'C'$ , wreszcie ponowny wzrost  $C'D'$ . Przyczyna odmiennego zachowania się zolu dodatniego nie da się ustalić bez dodatkowych badań w tym kierunku.

Analogiczny obraz otrzymujemy przy najbardziej rozcieńczonym zolu o stężeniu 0,1 mmoli  $AgCNS$  w litrze, przedstawionym na rysunku 4.

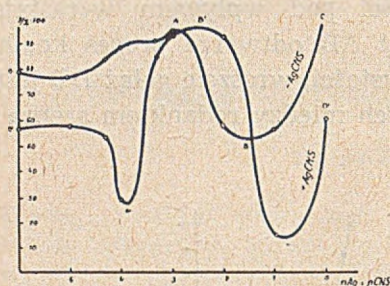


Rys. 4

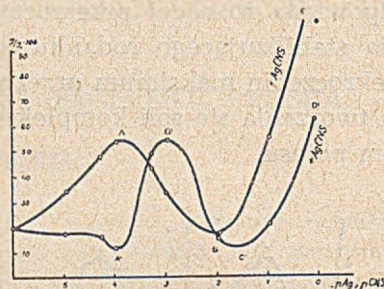
## B. Porównanie soli dodatnich i ujemnych.

Aby porównać zole dodatnie i ujemne w szerszym zakresie stężeń nadmiaru elektrolitu, przedstawiłam graficznie zmierzoną przezroczystość, odkładając na osi odciętych wartości  $pCNS$  i  $pAg$ , zaś na osi rzędnych wartości  $\frac{I}{I_0} \cdot 100$ , dla zolu o stężeniu 1 mmola  $AgCNS$  w litrze.

Jak widzimy, przy stężeniu 1 mmola AgCNS krzywe przezroczystości wykazują odmienne ustosunkowanie po 1 minucie niż po 5 minutach (patrz rysunki 5 i 6).



Rys. 5



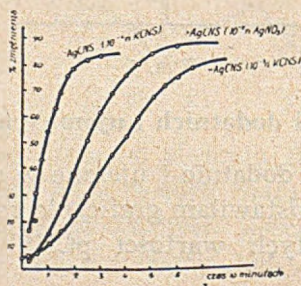
Rys. 6

Naogół przezroczystość zoli ujemnych przy nieznacznych stężeniach elektrolitu jest znacznie większa, niż dodatnich. Krzywe przezroczystości przecinają się jednak dwukrotnie, wobec czego istnieją również zakresy stężeń elektrolitu, gdzie zol dodatni jest bardziej przezroczysty od ujemnego.

Przy rodanku srebra bardzo wyraźnie zaznacza się proces tworzenia kompleksów, uwidoczniający się wzrostem krzywej BC i C'D'. Analogiczne obrazy uzyskano zarówno przy zastosowaniu filtra czerwonego, jak i zielonego.

### C. Kinetyka koagulacji.

Dla charakterystyki kinetycznego przebiegu procesu koagulacji odtworzyłam na rysunku 7. zmianę przezroczystości kilku zoli rodanku srebra, odkładając na osi odciętych czas w minutach, zaś na osi rzędnych wartości  $\frac{I}{I_0} \cdot 100$ . Jak widzimy, przy powolniejszej koagulacji krzywa wykazuje wyraźny charakter autokatalityczny i ma kształt litery S. W obecności większego stężenia elektrolitu, a więc przy szybszej koagulacji, ten charakter autokatalityczny nie jest dostrzegalny.



Rys. 7.



Uważam za miły obowiązek wyrazić podziękowanie kierownikowi Zakładu, Profesorowi drowi Antoniemu Basińskiemu za niezwykle życzliwe ustosunkowanie się do mych badań.

### Streszczenie.

1. Zbadano absorpcję światła przez dodatnie i ujemne hydrozole rodanku srebra, posługując się fotokolorymetrem typu Langego, z dwiema fotokomórkami sprzężonymi różnicowo, przy użyciu galwanometru zwierciadlanego, oraz filtru zielonego lub czerwonego.

2. Badania przeprowadzono z trzema stężeniami fazy rozproszonej: 0,1 l i 10 mmoli AgCNS w litrze, w szerokim zakresie stężeń elektrolitu ( $\text{AgNO}_3$  lub KCNS) od 0 do 1000 mmoli w litrze.

3. Porównano przezroczystość zoli dodatnich i ujemnych przy tym samym stężeniu fazy rozproszonej i przy jednakowym nadmiarze elektrolitu ( $\text{AgNO}_3$  lub KCNS).

Z pomiarów wynika, że przy nieznacznych stężeniach elektrolitu przezroczystość zoli ujemnych jest naogół, znacznie większa niż dodatnich. Przy większych jednakże stężeniach elektrolitu ( $\text{AgNO}_3$  lub KCNS), krzywe przecinają się dwukrotnie, wobec czego istnieją również zakresy stężeń elektrolitu, gdzie zol dodatni jest bardziej przezroczysty, niż zol ujemny.

4. Stwierdzono występowanie charakterystycznych anomalii w zależności od czasu, jaki upływa między otrzymaniem zolu a przeprowadzeniem pomiaru.

5. Odtworzono kinetyczny przebieg krzywych koagulacji, odkładając na osi odciętych czas, zaś na osi rzędnych przezroczystość.

Otrzymano 27. IX. 1929.

### PRZYPISY:

1. H. Basińska Roczniki Chemii 50, 177 (1950).

### Studies on the stability of silver thiocyanate sol.

by

HALINA BASIŃSKA

1. The light absorption by the positive and negative silver rhodanide sols were determined by using the Lange photocolormeter with two photocells, a mirror galvanometer and red and green filters.

2. Three different concentrations of the sol were investigated: 0,1, 1,0 and 10 mmol AgCNS per litre, the concentrations of the electrolyte (KCNS or  $\text{AgNO}_3$ ) varying in a wide range from 0 to 1000 mmol per litre.

3. Transparencies of the positive and negative sols for equal concentrations and equal excess of electrolyte ( $\text{KCNS}$  or  $\text{AgNO}_3$ ) were measured.

It was found that for small concentrations of electrolyte the negative sols are generally more transparent and stable than the positive ones.

In the case of greater concentrations the curves of transparency cross twice. Thus there are intervals of concentration in which the positive sols are more transparent.

4. Characteristic anomalies of the sol transparency in connection with the time lag between the sol generation and measurement were observed.

5. The curve of coagulation representing transparency as a function of time was plotted.

## SZYBKIE OZNACZANIE SKŁADU MIESZANIN SOLI SODOWYCH I POTASOWYCH. METODA ZMĘTNIENIA.

ZOFIA BŁASZKOWSKA

Opracowana metoda, nazwana „metodą zmetnienia“, służy w ogólności do szybkiego oznaczania składu ilościowego badanej mieszaniny dwóch składników. Zasada jej polega na wyzyskaniu różnic rozpuszczalności tych składników w wodzie oraz w innym jakimś rozpuszczalniku, najczęściej organicznym.

W praktyce badań fizyko-chemicznych coraz częściej spotyka się doświadczenia z mieszaninami substancji nieorganicznych, których rozdzielanie jest trudne, a oznaczenia analityczne kłopotliwe. Do tego rodzaju substancji należą między innymi mieszaniny soli sodowych i potasowych.

Rozpoczęcie w naszym laboratorium pewnych badań fizyko-chemicznych nad tymi mieszaninami skierowało myśl naszą na konieczność opracowania przyspieszonych, choćby orientacyjnych metod oznaczania sodu i potasu w poszczególnych małych próbkach, pobieranych seryjnie w czasie trwania reakcji. Zwykle metody analityczne ilościowego oznaczania sodu i potasu są mozolne i długotrwałe. Metoda tu opisana jest prosta i może być zastosowana do szybkich badań orientacyjnych z małymi ilościami substancji.

Przy próbach zastosowania metod fizyko-chemicznych nie można było brać za podstawę niektórych najprostszych własności roztworów, jak gęstość, współczynnik załamania itp., gdyż, jak wiadomo, wartości te dla analogicznych soli sodu i potasu są bardzo zbliżone.

Natomiast już własności termochemiczne mogą być zastosowane do ilościowego oznaczania sodu i potasu, szczególnie w mieszaninach siarczanów, gdzie ciepła rozpuszczenia (w 18°)  $K_2SO_4$  ( $-6,38 \text{ Kcal/mol}$ ;  $-36,61 \text{ cal/g}$ ) i bezwodnego  $Na_2SO_4$  ( $+0,17 \text{ Kcal/mol}$ ;  $+1,20 \text{ cal/g}$ ) różnią się znacznie między sobą. Metoda ta — kalorymetryczna — została przez nas opracowana<sup>1)</sup> i dała dobre rezultaty. Z wykresu wzorcowego można odczytywać bezpośrednio skład mieszaniny badanej (w postaci siarczanów), oznaczając jej ciepło rozpuszczenia w wodzie.

Druga metoda, która została również opracowana w naszym laboratorium<sup>2)</sup> i dała dobre wyniki, polega na różnicy rozpuszczalności siarczanów sodu i potasu oraz ich mieszanin w wodzie.

Poza tym opracowaliśmy w naszej pracowni metodę kolcrymetryczną<sup>3)</sup>, opartą na wytrącaniu pikrynianów według C a l a y a<sup>4)</sup>, lecz rozciągniętą na całą skalę stężeń i w zastosowaniu do siarczanów.

Wszystkie te metody fizyko-chemiczne, aczkolwiek dają może mniejszą dokładność od analitycznie wymaganej, są jednak bezsprzecznie znacznie szybsze i mniej uciążliwe od zwykłych metod analitycznych.

W toku naszych badań okazała się jednak konieczność wynalezienia metody, która byłaby z jednej strony jeszcze szybsza od poprzednich, z drugiej strony — dałaby możliwość operowania jak najmniejszymi ilościami badanych soli. Metoda niniejsza daje właśnie te możliwości: czas trwania pomiaru, nie licząc krótkich przygotowań, wynosi kilka minut, zaś ilość substancji potrzebnej do pojedynczego pomiaru wynosi 0,05 g, a do 3—4-ch równoległych oznaczeń około 0,15 g.

W końcu należy zaznaczyć, że metoda N o w a k a<sup>5)</sup> była dla nas nieodpowiednia, a szybkie metody przebiegu kontroli reakcji, zastosowane przez C o h n a i K o h n a<sup>6)</sup>, polegające na aktywowaniu mieszaniny przedreakcyjnej neutronami i oznaczaniu aktywności względnej za pomocą rejestrującego licznika automatycznego, nie mogły być dla nas dostępne z powodu braku tego typu aparatury precyzyjnej w kraju.

### Z a s a d a f i z y k o c h e m i c z n e j m e t o d y z m ę t n i e n i a.

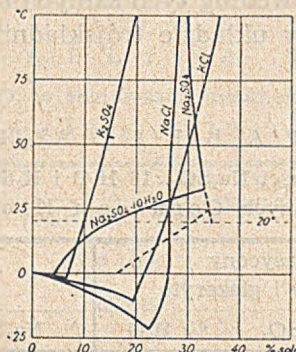
Metoda nasza polega na wyzyskaniu różnic rozpuszczalności soli sodowych i potasowych w wodzie w porównaniu do ich rozpuszczalności w metanolu.

W literaturze naukowej zjawilo się ostatnio w artykule B e n e t t a<sup>7)</sup> zestawienie pewnych fizyko-chemicznych metod analizy związków organicznych, opartych na nieco zbliżonej zasadzie różnic rozpuszczalności tych związków oraz na wysyceniu roztworu jednym z ciał badanych. Nasza metoda jest odmienna: oparta jest ona na założeniu kolejnego wprowadzania do roztworu badanego dwóch mieszających się z sobą cieczy, z których jedna jest środkiem wytrącającym, zaś druga rozpuszczalnikiem dla wytrącającego się osadu.

Wyszukując z literatury naukowej różne dane co do rozpuszczalności ciał badanych, natrafiono na trudności w związku z brakiem niektórych czasopism i zdekompilowaniem naszych bibliotek w dobie powojennej. Z tego powodu, uwzględniając obecne warunki, zdecydowano

się podać tutaj parę wykresów i tablic (jako wyciągi z literatury i prac oryginalnych) ułatwiających zorientowanie się w danych.

Rys. 1 podaje zestawienie znanych krzywych rozpuszczalności chlorków i siarczanów sodu i potasu w wodzie<sup>8)</sup>. Z wykresu widać, że

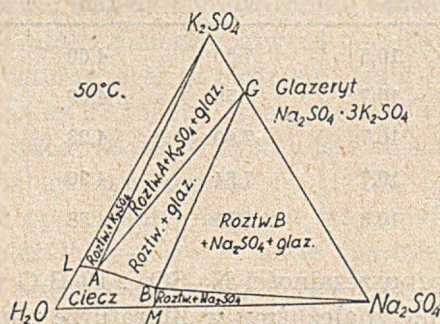


Rys. 1.

Krzywe rozpuszczalności w wodzie soli: NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (dane z tablic Landolta - Börnsteina).

o ile chlorki sodu i potasu wykazują w temperaturze pokojowej rozpuszczalność podobną, o tyle siarczany różnią się dość znacznie między sobą. A więc w tym przypadku siarczany będą odpowiednim obiektem badań. Równocześnie, niezależnie od tego, operacje z siarczanami posiadają tę dogodność, że każda sól sodowa i potasowa daje się łatwo przekształcić w siarczany.

Układ trójskładnikowy K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — H<sub>2</sub>O badany był między innymi przez Corneca i Krombacha<sup>9)</sup>. W zestawieniu wyników tej pracy podają tu trójkąt stężeń wykresu fazowego dla rozpuszczalności w temp. 50°C według Purdona i Slatera<sup>10)</sup> (rys. 2).



Rys. 2.

Układ K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — H<sub>2</sub>O (według Purdona i Slatera)

W temperaturach niższych, pokojowych, będziemy mieli lekkie przesunięcie krzywych. Jednakże, pracując w stężeniach niewielkich (2—5% soli), można uniknąć komplikacji głębokich załamania w krzywej rozpuszczalności obu siarczanów w wodzie.

W tablicy I podaję według tych samych autorów<sup>9)</sup> rozpuszczalności obu tych soli w wodzie w układzie trójskładnikowym w temperaturach pokojowych:

T A B L I C A I

Rozpuszczalności  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{K}_2\text{SO}_4$  w wodzie.  
(wyciąg z danych Corneca i Krombacha<sup>9)</sup>)

Temp. °C	Roztwór nasycony $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ i glazerytu			Roztwór nasycony $\text{K}_2\text{SO}_4$ i glazerytu		
	% $\text{Na}_2\text{SO}_4$	% $\text{K}_2\text{SO}_4$	% $\text{H}_2\text{O}$	% $\text{Na}_2\text{SO}_4$	% $\text{K}_2\text{SO}_4$	% $\text{H}_2\text{O}$
10°	9,75	7,53	82,71	5,46	8,99	85,55
20°	17,24	6,94	75,82	5,51	10,33	84,15
28°	26,26	5,49	68,25	5,47	11,37	83,16

Dane co do rozpuszczalności siarczanów w metanolu są dość skąpe<sup>11)</sup>. Tablica II podaje według J a k o w k i n a<sup>12)</sup> równowagi dla układu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  — metanol —  $\text{H}_2\text{O}$ , lecz dla temperatur wyższych od temperatury pokojowej (35 — 55°).

T A B L I C A II

Rozpuszczalność  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  w roztworach metanol + woda ( $\mu/100 \mu$  rozpuszcz.)  
(dane w/g Jakowkina<sup>12)</sup>)

Temp. C	% m e t a n o l u w w o d z i e					
	0	25	30	37,5	45	50
35°	49,4	10,5	7,50	4,00	2,30	1,33
40°	48,2	10,7	7,55	4,09	2,48	1,55
45°	47,5	10,7	7,60	4,23	2,63	1,61
50°	46,8	10,7	7,64	4,30	2,73	1,65
55°	46,1	10,8	7,70	4,58	2,90	1,78

Danych co do rozpuszczalności  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  w metanolu w temperaturze pokojowej nie znaleźliśmy w literaturze nam dostępnej.

Co do rozpuszczalności  $\text{K}_2\text{SO}_4$  w metanolu, to według K i r n a i D u n l a p a<sup>11)</sup> siarczan potasowy jest nierozpuszczalny w metanolu

bezwodnym; zaś według Gibsona, Driscolla i Jonesa<sup>13)</sup> rozpuszczalność jego wynosi mniej niż 0,01 g/100 g metanolu. W metanolu uwodnionym w 25° rozpuszczalność K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> jest podana poniżej w tabelicy III — według danych Åkerlöfa i Turcka<sup>14)</sup>, przeliczonych przez nas na stosunki procentowe:

## T A B L I C A III

Rozpuszczalność K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w roztworach metanol + woda w temp. 25°  
(dane w/g Åkerlöfa i Turcka<sup>14)</sup>)

Metanol % wag.	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	moli/1000 g roztw.	g/100 g roztw.
0,00	0,6905	12,03
9,74	0,3049	5,31
15,09	0,1933	3,37
21,30	0,1134	1,98
29,99	0,0536	0,93
40,10	0,0221	0,39
59,94	0,00342	0,059

Ekstrapolując dane liczbowe, zawarte w tabl. II na temperatury niższe, oraz porównując dane z obu tablic II i III, można sądzić o istnieniu dość znacznej różnicy w rozpuszczalności obu siarczanów w metanolu uwodnionym w temperaturach pokojowych. Na tej zasadzie oparto i opracowano metodę niniejszą.

W toku badań nad ustalaniem warunków metody dokonywano najrozmaitszych prób z innymi cieczami organicznymi, mieszającymi się z wodą, jak etanol, aceton i dwuoksan. Najkorzystniejsze jednak warunki udało się otrzymać w przypadku zastosowania metanolu.

Zasada pomiaru polega na wytrąceniu osadu z roztworu wodnego siarczanów sodu i potasu o nieznanym stosunku procentowym Na i K przez dodanie odpowiedniej ilości danego roztworu do odpowiedniej ilości metanolu w danej temperaturze, oraz w następnej fazie — na odmiareczkowaniu wodą destylowaną aż do rozpuszczenia się osadu i zaniku męty.

Należało tu opracować najkorzystniejsze stosunki zarówno obu cieczy, jak i ciała stałego (siarczanów Na i K), uwzględniając przede wszystkim celowość operowania możliwie najmniejszymi ilościami osadów badanych. Należało zastosować takie stężenia oraz takie warunki strącania, aby osad powstawał równomierny i drobnokrystaliczny, gdyż w przeciwnym przypadku przy rozpuszczaniu osadu w wodzie mogłyby powstawać znaczniejsze błędy, spowodowane zmianą szybkości rozpuszczania się kryształów w zależności od ich wielkości.

## Sposób wykonywania doświadczenia.

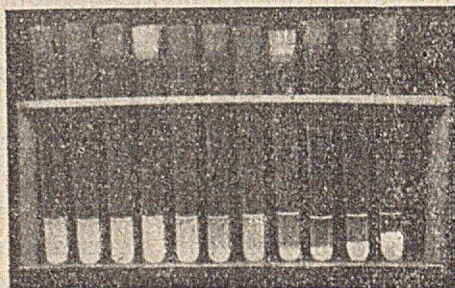
Do probówki miarowej wlewa się 3,00 ml metanolu, po czym dodaje się 1,00 ml 3% roztworu wodnego badanej mieszaniny o niewiadomym składzie procentowym  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (Mieszaniny innych soli sodu i potasu należy uprzednio przeprowadzić w siarczany).

Do przeprowadzenia pojedynczego pomiaru wystarcza tu, jak widać, zaledwie 0,05 g badanej substancji suchej w postaci siarczanów, do dokonania 3—4-ch równoległych pomiarów ok. 0,1 — 0,15 g.

Szybkość dolewania powinna być zawsze możliwie jednakowa. Podczas wlewania wytrąca się biały, drobnokrystaliczny osad.

Bezpośrednio po wlaniu wstrząsa się mocno probówkę z roztworem i osadem i pozostawia na przeciąg 15 minut do odstania głównie w celu wyrównania temperatury zawartości probówki z temperaturą pokojową otoczenia.

Po tym czasie obserwuje się objętość i konsystencję osadu, jak również wygląd cieczy nad osadem, z czego już często z góry można wnosić o ewentualnej nieobecności lub małej ilości siarczanu potasu. Osad puszysty, o dużej objętości i roztwór nad nim klarowny wskazują na obecność prawie 100%-go (90—100%)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Natomiast osad zawierający dużo  $\text{K}_2\text{SO}_4$  jest gęstszy, o mniejszej objętości, a ciecz ponad nim jest lekko mętna. Zdjęcie na rys. 3 przedstawia obraz stanu w danym momencie, tj. po 15' dla pomiarów wzorcowych o znanym składzie  $\text{K}_2\text{SO}_4$  i  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . (na zdjęciu podano pomiary przeprowadzone w podwójnej porcji).



Rys. 3.

Osady mieszanin soli  $\text{K}_2\text{SO}_4$  i  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wytrącone w metanolu (Podwójne porcje: 6 ml metanolu + 2 ml 3%-go roztworu soli)

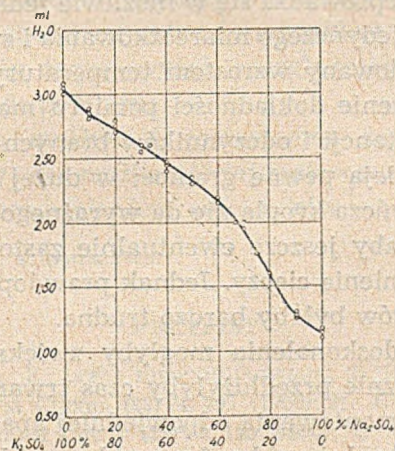
100%  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ——— do 100%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Różnice co 10%



Ostateczny rezultat uzyskuje się przez miareczkowanie wodą destyloowaną z mikrobiurety aż do rozpuszczenia się osadu i zaniku mętu. Wodę dolewa się powoli kroplami, stale silnie wstrząsając probówką, początkowo po każdorazowym dodaniu kilku kropeł wody, pod koniec zanikania zmętnienia — po każdej pojedynczej kropli dolanej. Przy operacjach z czystymi solami koniec sklarowania jest zupełnie łatwy do uchwycenia.

Liczba mililitrów wody zużytej do rozpuszczenia osadu, a więc do sklarowania cieczy i zaniku mętu, daje wynik ostateczny, bezpośrednio odczytywany z krzywej wykresu wzorcowego, podanego na rys. 4:



Rys. 4.

Krzywa miareczkowania wodą destyloowaną do zaniku mętu dla osadów  $K_2SO_4 + Na_2SO_4$  wytrąconych z metanolu. Wykres wzorcowy.

### Dyskusja wyników.

Kształt krzywej podanej na rys. 4 uzależniony jest od krzywych, przedstawiających równowagi dla układu potrójnego  $K_2SO_4 - Na_2SO_4 - H_2O$  oraz od przesunięć tych równowag w związku z wprowadzeniem czwartego składnika, metanolu.

Bezwzględna dokładność metody w obliczeniu na siarczany wynosi  $\pm 2 - 5\%$  w zależności od składu mieszaniny badanej. Dokładność względną natomiast należy oceniać raczej znacznie wyżej, jeżeli wziąć pod uwagę bardzo niewielkie ilości substancjibrane do pojedynczego pomiaru (0,03 g siarczanów, czyli w tym max. 0,0135 g K lub 0,0097 g Na w przypadku 100%-ych indywidualnych soli).

Pewne zwiększenie dokładności możnaby uzyskać przez zastosowanie podczas miareczkowania wodą — termostatu zaopatrzonego w mieszadło, bądź też w urządzenie wstrząsające ciecz z osadem podczas pomiaru.

Temperatura bowiem roztworu miareczkowanego (roztwór metanolo-wodny + osad) ulega podwyższeniu w czasie mieszania się wody z alkoholem, przy czym wzrost temperatury nie jest jednakowy dla roztworów  $K_2SO_4$  i  $Na_2SO_4$ , z powodu dość znacznej różnicy w objętości wody dolewanej aż do zaniku mętu w przypadku jednej i drugiej soli. Jednakże brak wyrównywania temperatur podczas rozcieńczania roztworów przy miareczkowaniu jest tu skompensowany w dużym stopniu przez stałe stosowanie pomiarów porównawczych, gdyż krzywa wzorcowa wyznaczana jest w ten sam sposób co i poszczególne pomiary dla mieszanin o nieznanym składzie. O ile więc wszystkie pomiary przeprowadza się w możliwie jednakowych warunkach co do czasu trwania pojedynczego miareczkowania i szybkości dodawanych kropli, to błąd spowodowany wzrostem temperatury ulega kompensacji.

Dalsze powiększenie dokładności pomiaru możnaby uzyskać przez zwiększenie ilości substancji i odczynników branych do pojedynczego pomiaru. Tu jednak istnieją pewne granice: w dużej objętości mieszaniny cieczy z osadem pojedyncza kropla nie da wyraźnego punktu sklarowania.

Poza tym możnaby jeszcze ewentualnie zastosować nefelometr do pomiarów zaniku zmętnienia cieczy. Jednak prawdopodobnie w tym przypadku technika pomiarów byłaby bardzo trudna.

Wszystkie te udoskonalenia mogłyby zwiększyć dokładność metody, ale też bezsprzecznie przedłużyłyby czas trwania pomiaru oraz narzuciłyby konieczność montowania odpowiedniej aparatury.

Metoda nie byłaby już ani bardzo szybka, ani bardzo prosta. Niniejsza metoda możliwa jest do zastosowania w każdym laboratorium choćby najprymitywniej zaopatrzonym.

Na zakończenie należy zaznaczyć, iż opisana tu metoda wytrącania osadów za pomocą odczynników organicznych w ogólnej swej zasadzie może być rozszerzona i na inne układy. Poza tym prawdopodobnie mogłaby ona znaleźć zastosowanie do badań nad rozdzielaniem eutektyków w tych przypadkach, w których współczynniki rozpuszczalności składników odbiegałyby od prawa addytywności. Przypuszczalnie niejednokrotnie można byłoby znaleźć takie układy, których równowaga przy zastosowaniu odpowiedniej cieczy wytrącającej osad mogłaby być przesunięta w tę czy inną stronę w stopniu umożliwiającym rozdzielenie składników, zaś szybkie orientacyjne badania tego typu mogłyby równocześnie rzucić światło na kierunek przesunięcia się równowagi.

## STRESZCZENIE.

1. Opracowano „metodę zmętnienia“, nadającą się do bardzo szybkich orientacyjnych oznaczeń sodu i potasu w mieszaninach ich soli, przeprowadzonych w siarczany. Metoda polega na wytrąceniu w ośrodku meta-

nolowym siarczanów sodu i potasu z ich roztworu wodnego w określonych warunkach stężeń oraz w dalszym ciągu — na rozpuszczeniu wytrąconej fazy stałej przez odmiareczkowanie wodą destylowaną aż do zaniku zmętnienia i osiągnięcia punktu sklarowania cieczy. Z ilości odmiareczkowanej wody wyznacza się skład badanej mieszaniny przez odczytanie punktu na krzywej wykresu wzorcowego.

Ilość substancji suchej w postaci siarczanów sodu i potasu, potrzebna do pojedynczego pomiaru, wynosi 0,05 g, do 3—4-ch równoległych pomiarów — około 0,15 g. Czas trwania pomiaru — kilka minut.

Bezwzględna dokładność metody w obliczeniu na siarczany Na i K wynosi 2—5% w zależności od składu mieszaniny badanej. Dokładność względną ocenić należy raczej wyżej, uwzględniając bardzo małe ilości substancji, potrzebnej do pomiaru.

2. Podkreślono możliwość rozszerzenia zastosowania powyższej metody na inne układy oraz możliwość jej zastosowania w ogólnej swej zasadzie do badań nad rozdzielaniem eutektyków.

Instytut Chemiczny w Warszawie

Otrzymało 21.VI.49 r.

#### PRZYPISY

1. B ł a s z k o w s k a Z., praca nieopublikowana; 2) B ł a s z k o w s k a Z. i T a t u r H., *Przemysł Chem.*, (29)VI, 297 (1950); 3) B ł a s z k o w s k a Z. i S z p e r l A., *Przemysł Chem.* (29)VI, 125 (1950); 4) C a l a y E. R. *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 539 (1931); 5) N o w a k K., *Przemysł Chem.*, 18, 509 (1934); 6) C o h n W. E. i K o h n H. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1984 (1948); 7) B e n n e t t G. M., *Analyst*, 73, 191 (1948); 8) L a n d o l t - B ö r n s t e i n, *Phys. Chem. Tab.*, I, 659, 662, 670, 675 (1923); Eg I, 225 (1927); Eg IIa, 350, 353, 361, 366 (1931); Eg IIIa, 499, 502, 513, 518 (1935); 9) C o r n e c, E. i K r o m b a c h, H., *Caliche* (1928); *Ann. Chim.*, 12, 206 (1929); 10) P u r d o n, F. F. i S l a t e r, V. W., *Aqueous solution and the phase diagram*, Edward Arnold & Co, London, str. 37 (1946); 11) K i r n, E. R. i D u n l a p, H. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 394 (1931); 12) J a k o w k i n, A. A., *Bull. Inst. chim. ap. Ros.*, 1, 1 (1923); *Tabl. Ann. Intern. Const.*, VI(2), 934 (1928); 13) G i b s o n, G. C., D r i s c o l l, J. O' L. i J o n e s, W. J., *J. Chem. Soc.*, 1929, 1440. 14) A k e r l ö f, G. i T u r c k H. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 1747 (1935); porówn. również W e r b e r, L. J., *Z anorg. Chem.*, 181, 390 (1929).

#### Rapid determination of sodium and potassium in their salts mixtures. Turbidity method.

by

ZOFIA BŁASZKOWSKA

1) A rapid „turbidity method“, suitable for a proximate determination of sodium and potassium in Na and K salts mixtures, is described. The method is based on the precipitation in definite conditions of the mix-

tures of Na and K sulphates in methanol followed by the addition of water until the disappearance of the traces of turbidity and the consequent clearance of the liquid.

0,05 g of the dry substance is required for one and about 0,15 g for 3—4 determinations.

The determination can be performed in a few minutes.

The accuracy in determination of sulphates content ranges from 2—5 per cent and depends on the composition of the mixture. The relative precision is fairly good.

3) The method can be extended to the other systems and there exists the possibility of applying in the case of separation of components forming eutectic mixtures.

Chemical Institute  
Warszawa (Warsaw)

## PROJEKT WYRAŻANIA TWARDOŚCI WODY W STOPNIACH POLSKICH.

TEODOR KIRKOR

Autor podaje projekt polskiego stopnia twardości: 1 część jonów  $\text{Ca}^{++}$  na 200 000 części wody, co odpowiada 5 mg  $\text{Ca}^{++}$  / wody lub 3 mg / wody.

Związki wapnia i magnezu rozpuszczone w wodzie w postaci rozmaitych soli jak:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  itp. nadają wodzie pewne własności, które przyjęto od dawna nazywać twardością i wyrażać w stopniach. Zależnie od przyjętych za podstawę do obliczania związków wapnia — tlenku,  $\text{CaO}$  lub węglanu,  $\text{CaCO}_3$  w jednostce objętości wody — litrze lub gallonie, rozróżniamy dotychczas stopnie twardości: francuskie, angielskie, amerykańskie i niemieckie.

Stopień francuski odpowiada zawartości jednej części węglanu wapnia  $\text{CaCO}_3$  w 100.000 części wody destylowanej, czyli zawartości 10 mg  $\text{CaCO}_3$  / l.

Stopień angielski wyraża zawartość jednego grana<sup>1</sup>  $\text{CaCO}_3$  w jednym gallonie<sup>2</sup> wody (one grain per gallon), co odpowiada w przybliżeniu 14,3 mg  $\text{CaCO}_3$  w jednym litrze wody. W Ameryce za jednostkę stopni twardości przyjęto jeden gran  $\text{CaCO}_3$  na jeden gallon U.S.A.<sup>3</sup> wody, co odpowiada zawartości 17,10 mg  $\text{CaCO}_3$  / l.

Stopień niemiecki oznacza zawartość jednej części tlenku wapnia  $\text{CaO}$  na 100.000 części wody, co stanowi 10 mg  $\text{CaO}$  / l lub 17,9 mg  $\text{CaCO}_3$  / l.

<sup>1</sup> 1 gran = 0,0648 g

<sup>2</sup> 1 imp. ang. gallon = 4,544 l.

<sup>3</sup> 1 gallon U. S. A. = 3,785 l

Twardość magnezową wyrażamy w taki sam sposób, jak i twardość uwarunkowaną przez związki wapnia, tylko w tym wypadku za podstawę bierzemy ilość  $MgO$  lub  $MgCO_3$ , równoważną. cząsteczce  $CaO$  lub  $CaCO_3$ .

Wobec tego, że stosunek  $MgO : CaO = 40 : 56 = 1 : 1,4$  — jeden stopień twardości magnezowej będzie odpowiadał  $7,143 \text{ mg } MgO/l$ , albo po pomnożeniu przez współczynnik równy  $1,4$  —  $10 \text{ mg } CaO/l$ .

Stopnie francuskie są stosowane we Francji, Szwajcarii, Grecji i Rumunii; stopnie angielskie — w Anglii i koloniach; stopnie niemieckie przyjęte są w Niemczech, w ZSRR, Polsce, Szwajcarii i Czechosłowacji; stopnie amerykańskie — w Stanach Zjednoczonych Ameryki.

Poza tym w Ameryce dość rozpowszechniony jest sposób podawania wyników badania wody w częściach na jeden milion części wody (parts per million), co odpowiada w zupełności stosowanemu u nas sposobowi podawania wyników w miligramach na litr. W taki sposób podawane są także ogólne ilości wapnia i magnezu w postaci węglanu wapnia  $CaCO_3$  bez wyrażenia ich w stopniach twardości.

Za przykładem amerykańskim i u nas niektórzy analitycy podają kwasowość, alkaliczność, twardość ogólną i twardość niewęglanową w postaci  $mg \text{ } CaCO_3/l$ . Stosowany obecnie w Polsce jeden stopień twardości odpowiada więc zawartości  $10 \text{ mg } CaO/l$ , lub  $7,0 \text{ mg}$  jonów  $Ca^{++}/l$ , a przy twardości magnezowej  $7,14 \text{ mg } MgO/l$ , czyli  $4,284 \text{ mg}$  jonów  $Mg^{++}/l$ .

Z zestawienia powyższych wartości otrzymamy:

$$\begin{aligned} 1^{\circ} \text{ tw. franc.} &= 0,70^{\circ} \text{ ang.} = 0,56^{\circ} \text{ niem.} = 0,58^{\circ} \text{ am.} \\ 1^{\circ} \text{ tw. ang.} &= 1,43^{\circ} \text{ franc.} = 0,80^{\circ} \text{ niem.} = 0,83^{\circ} \text{ am.} \\ 1^{\circ} \text{ tw. niem.} &= 1,24^{\circ} \text{ ang.} = 1,79^{\circ} \text{ franc.} = 1,04^{\circ} \text{ am.} \\ 1^{\circ} \text{ tw. am.} &= 1,20^{\circ} \text{ ang.} = 1,71^{\circ} \text{ franc.} = 0,955^{\circ} \text{ niem.} \end{aligned}$$

Ponieważ  $28 \text{ mg}$  tlenku wapnia  $CaO/l$  stanowi jeden miliwal<sup>1</sup>, to  $1 \text{ mwal}$  odpowiada  $2,8^{\circ} \text{ tw. niem.}$ , a jeden stopień twardości niem. równy jest  $0,357 \text{ mwala}$ .

Dawniej wyniki badania wody podawano w postaci tlenków metali, jak:  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  itp. oraz bezwodników kwasowych jak:  $SO_3$ ,  $N_2O_5$ ,  $P_2O_5$  itp. Obecnie sposób ten jest stosowany dość często jako pozostałość z czasów dawniejszych. Do tych czasów odnosi się też sposób wyrażania twardości wody w stopniach niemieckich, gdzie za podstawę do obli-

<sup>1</sup> 1 wal = 1 gramrównoważnik.

czeń wzięto tlenek wapnia  $\text{CaO}$ . Już od dość dawna przy ścisłych badaniach wód mineralnych przyjęto wyrażanie wyników badania w postaci stężenia jonów — kationów i anionów — przeliczając następnie na miliwale i w zestawieniu sprawdzając wyniki. Zgodnie z osiągnięciami fizykochemii, obecnie najbardziej wskazane jest podawanie wyników badania wody nie w postaci tlenków metali i bezwodników kwasowych, jak to robiono dawniej, lecz w postaci stężenia kationów i anionów, np.  $\text{Ca}^{++}$  i  $\text{SO}_4^{--}$ . Bezpodstawnym wydaje się też obecnie podawanie twardości, kwasowości i alkaliczności w postaci zawartości  $\text{CaCO}_3$ .

U nas w Dziale Hydrologicznym P.Z.B.Ż. wyniki badania wody do picia były podawane w jonach już od 1924 r., a w 1933 r. spowodowałem, ażeby w rozporządzeniu dotyczącym wody do picia i potrzeb gospodarczych (Dz. Ustw 1933 r., Nr 79, poz. 562) normy niektórych składników zostały podane również w jonach.

Za podstawę do obliczania polskiego stopnia twardości proponuję przyjąć jedną część jonów wapnia  $\text{Ca}^{++}$  na 200.000 części wody, co odpowiadałoby pięciu miligramom jonu wapnia na litr wody (5 mg/l.).

Jeden stopień tw. polski równałby się 1,25° franc.

„ „ „ „ „ „ 0,87° ang.

„ „ „ „ „ „ 0,73° amer.

„ „ „ „ „ „ 0,70° niem.

zaś 1° franc. == 0,80° polsk.

1° ang. = 1,14° „

1° amer. = 1,37° „

1° niem. = 1,43° „

Równoważna ilość magnezu dla jednego stopnia polskiego będzie wynosiła 3 mg jonu  $\text{Mg}^{++}$ /l. ( $40 : 24 = 5 : 3$ ). Jednemu miliwalowi odpowiada 20 mg jonu wapnia na l., a więc jednemu polskiemu stopniowi twardości odpowiada 0,25 mwała, a jeden mwał stanowi 4° p. twardości.

Poniżej podaję ogólne zestawienie stopni twardości obecnie przyjętych w różnych państwach.

Ogólne zestawienie twardości wody wyrażonej w stopniach francuskich, polskich, angielskich, niemieckich i amerykańskich.

Table of hardness of water expressed in degrees: French, Polish, English, German and American.

Jeden stopień twardości	1° franc. 1 cz. CaCO <sub>3</sub> na 100.000 części wody	1° polsk. 1 cz. Ca <sup>..</sup> na 200.000 części wydy	1° ang. 1 gr. CaCO <sub>3</sub> na 1 imp. gallon wody	1° niem. 1 cz. CaO na 100.000 części wody	1° amer. 1 gran CaCO <sub>3</sub> na 1 am. gal. wod
One degree of hardness	1° French = 1 part of CaCO <sub>3</sub> in 100.000 parts of water	1° Polish = 1 part of Ca <sup>..</sup> in 200.000 parts of water	1° English = 1 grain of CaCO <sub>3</sub> per 1 gallon of water imp.	1° German = 1 part of CaO in 100.000 parts of water	1° Americ. = 1 grain of CaCO <sub>3</sub> per gallon of water amer.
Francuski French	1°	0,80°	0,70°	0,56°	0,58°
Polski Polish	1,25°	1°	0,87°	0,70°	0,73°
Angielski English	1,43°	1,14°	1°	0,80°	0,83°
Niemiecki German	1,79°	1,43°	1,24°	1°	1,04°
Amerykański American	1,71°	1,37°	1,20°	0,958°	1°
mg Ca <sup>..</sup> / l.	4,0	5,0	5,72	7,14	6,84
mg CO <sub>3</sub> / l.	6,0	7,5	8,58	10,76	10,26
mg CaCO <sub>3</sub> / l.	10,0	12,5	14,30	17,90	17,10
mwal / l.	0,20	0,25	0,286	0,357	0,342
1 mwal / l. =	5,0°	4°	3,5°	2,8°	2,92°

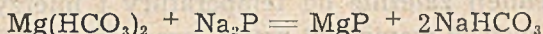
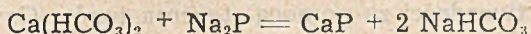
Wyrażenie twardości wody za pomocą mwałów byłoby sposobem najbardziej możliwym do przyjęcia z punktu widzenia międzynarodowego. Nie zdaje mi się jednak, ażeby ten sposób znalazł ogólne uznanie, chociażby ze względu na to, że do wyrażania twardości w stopniach są tradycyjnie przyzwyczajeni nie tylko chemicy i technicy, ale i szeroki ogół ludności. Jeżeli więc zostać przy stopniach twardości, to wydaje mi się, że najbardziej wskazanym byłoby wziąć za podstawę stężenie jonów wapnia Ca<sup>..</sup> w litrze wody, jako w jednostce objętości. Gdyby przyjąć, jak proponuję wyżej, dla stopnia polskiego stężenie jednej części Ca<sup>..</sup> na 200.000 części wody czyli 5 mg/l. to taki stopień zajmowałby według war-



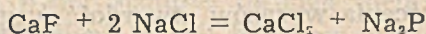
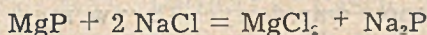
tości pośrednie miejsce między francuskimi i angielskimi stopniami i byłby do nich bardziej zbliżony, niż stopnie niemieckie, z których dotychczas korzystaliśmy.

Za przyjęciem stężenia jonów wapnia, jako podstawy do wyrażania stopni twardości silnie przemawiają najnowsze sposoby, stosowane w technologii wody dla zmiękczenia i odsalania, tj. usuwanie z wodnego roztworu nie tylko związków wapnia i magnezu lecz wogóle wszystkich kationów i anionów zawartych w wodzie.

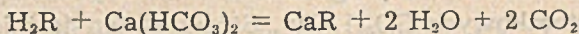
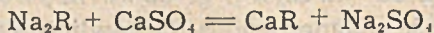
Jeżeli weźmiemy pod uwagę sposób zeolitowy za pomocą zielonych piasków glaukonitowych, lub permutytowy — za pomocą sztucznych zeolitów, to zobaczymy, że cały proces polega na wymianie jonów sodu w permutycie — zeolicie na jony wapnia i magnezu zawarte w wodzie filtrowanej. Jeżeli literą „P” oznaczamy resztę permutytu lub zeolitu, to reakcja wymiany przebiega według wzoru:



Zaś reakcja regeneracji filtru przebiega według wzoru:



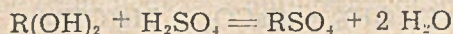
W podobny sposób przebiega reakcja przy procesie usuwania z wody wszystkich kationów (nie tylko  $\text{Ca}^{++}$  i  $\text{Mg}^{++}$ ). Jeżeli resztę żywicową, związaną z dwoma jonami  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$  lub  $\text{OH}^-$  będziemy oznaczali literą „R”, to przebieg wymiany będzie następujący:



Wyczerpane żywice regeneruje się przy pomocy  $\text{NaCl}$  lub  $\text{HCl}$ , np.:



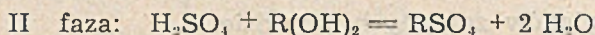
Wymiana zasadowa anionów:



Regeneracja ługiem:



Odsalanie wody odbywa się w dwóch fazach, np.:

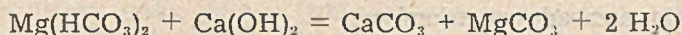
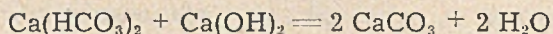


Wymianie ulegają tylko wolne kwasy mineralne. Filtry regeneruje się roztworem sody lub ługiem sodowym.

Wszystkie powyższe reakcje polegają na wymianie różnych jonów i bardzo przemawiają za przyjęciem stężenia jonów wapnia w wodzie za podstawę stopni twardości.

Wyrażenie twardości za pomocą stężenia jonów  $\text{Ca}^{++}$  byłoby też jedynie słuszne, gdyż przy procesach technologicznych mówimy o stężeniu (np. wody wapiennej) zależnie od temperatury i mierzymy to stężenie w mwałach/l. W wodzie wapiennej mamy przecież jony  $\text{Ca}^{++}$  i  $\text{OH}^-$ , a nie tlenek lub węglan wapnia. Stężenie wody wapiennej wynosi np. w temperaturze  $10^\circ$  —  $48$  mwał/l., w temp.  $45^\circ$  —  $35$  mwał/l., zaś w temp.  $70^\circ$  —  $27$  wwał/l. Mnożąc wartość mwał/l. przez 20, jako równoważnik wapnia, otrzymujemy ilość jonów wapniowych  $\text{Ca}^{++}$  w mg/l.

Jeżeli dla skrócenia wyrazów „twardość węglanowa“ przyjmiemy symbol „TW“, dla oznaczenia twardości niewęglanowej — symbol „TNW“, zaś dla zawartości wolnego  $\text{CO}_2$ , odpowiadającej stopniom twardości — symbol „TC“, to możemy łatwo wyliczyć, ile jonów wapnia  $\text{Ca}^{++}$  potrzeba do zmiękczenia jednego  $\text{kl}(m^3)$  wody, a znając stężenie wody wapiennej, tym samym znajdujemy jej objętość. Ilość  $\text{Ca}^{++}$  otrzymamy ze wzoru:  $(\text{TW} + \text{TMg} + \text{TC}) \cdot 5 \text{ mg } \text{Ca}^{++} / \text{l.}$ , czyli w gr  $\text{Ca} / \text{kl.}(m^3)$  wody. W tym wzorze TMg oznacza twardość magnezową, a TC wyliczamy ze stosunku ciężarów cząsteczkowych  $\text{CO}_2$  i  $\text{Ca}^{++}$ . Stosunek ten jest jak 1 : 0,91, czyli 10 mg dwutlenku węgla odpowiada 9,1 mg jonu wapnia, a w stosunku do litra wody 1,82 ° TC (stopni twardości węglanowej). Twardość węglanową TW, twardość magnezową TMg i ilość  $\text{CO}_2$  otrzymujemy z wyników analizy wody, przy czym twardość magnezową bierzemy pod uwagę dwa razy (raz przy TW, a drugi raz przy TMg), uwzględniając faktyczny przebieg procesu przy technologicznym zmiękczeniu wody.



Jednemu polskiemu stopniowi twardości odpowiadają:

$\text{Ca}^{++}$  — 5 mg/l.;  $\text{CaO}$  — 7,0 mg/l.;  $\text{CaCO}_3$  — 12,5 mg/l.

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  — 20,25 mg/l.;  $\text{CaSO}_4$  — 17,0 mg/l.

$\text{CaCl}_2$  — 13,9 mg/l.;  $\text{Mg}^{++}$  — 3 mg/l.;  $\text{MgO}$  — 5,0 mg/l.

$\text{MgCO}_3$  — 10,5 mg/l.;  $\text{MgCl}_2$  — 11,9 mg/l.

Na zakończenie stawiam wniosek przyjęcia za podstawę do obliczania twardości wody stężenia w roztworze jonów wapniowych, przy czym za jeden stopień twardości należałoby przyjąć stężenie, odpowiadające 5 mg jonów wapniowych na litr albo 3 mg jonów magnezowych na litr.

Warszawa,

Otrzymano 6. V. 1949.

**A proposal for the expression of the hardness of water in Polish degrees.**

by

TEODOR KIRKOR

The compounds of calcium and magnesium dissolved in water form various salts such as:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  etc. Water acquires through them certain properties, which it has been convenient to call hardness and express in degrees. Depending on the calcium compounds taken as a basis of calculation, oxide  $\text{CaO}$  or carbonate  $\text{CaCO}_3$  in a metric unit of water, litre or gallon, we have so far, the following degrees of hardness: French, English, American and German.

The French degree equals one part of calcium carbonate  $\text{CaCO}_3$  to 100.000 parts of water (distilled), or 10 mg  $\text{CaCO}_3$ /l.

The English degree is equal to one grain of  $\text{CaCO}_3$  per gallon of water which corresponds approximately to 14,3 mg  $\text{CaCO}_3$  to one litre of water. In U. S. A. they have taken as a unit of hardness of water one grain  $\text{CaCO}_3$  per gallon U. S. A. of water which is equivalent to 17,10 mg  $\text{CaCO}_3$ /l.

The German degree equals one part of calcium oxide  $\text{CaO}$  to 100.000 parts of water which amounts to 10 mg  $\text{CaO}$ /l or 17,9 mg  $\text{CaCO}_3$ /l.

For the basis of calculation of the Polish degree of hardness I should like to suggest one part of ions of calcium  $\text{Ca}^{++}$  to 200.000 parts of water which would be equivalent to 5 milligrams of ions of calcium  $\text{Ca}^{++}$  to a litre of water (5 mg/l).

The amount of magnesium corresponding to 1° Polish is 3 mg of ions of Mg/l ( $40 : 24 = 5 : 3$ ). One millival equals 20 mg of ions of calcium Ca/l, and so 1° of hardness Polish is equivalent to 0,25 mval, and 1 wval constitutes 4° of hardness. Below is a table of degrees of hardness now used in various countries (see Polish text page 151).

From the international point of view, the most acceptable measure, for expressing hardness of water would be mvals.

Modern methods used in the technology of water for softening and de-salting, that is to say for removing not only calcium and magnesium compounds but all cations and anions contained in water, would further confirm the usefulness of using the concentrate of calcium ions for calculating the hardness of water.

To conclude, I would like to suggest that for calculating the hardness of water we should use concentration in the solution of calcium ions, taking for one degree of hardness a concentration equal to 5 mg of calcium ions or 3 mg of magnesium ions/l.

Warsaw.

## SORPCJA BENZENU PRZEZ NIEKTÓRE ŻELE TLENKU GLINU.

W. KUCZYŃSKI I Z. ZAGÓRSKI.

Strącając wodorotlenek glinu z roztworu siarczanu glinu w różnych warunkach otrzymano trzy rodzaje żelu tlenku glinu. Zbadano sorpcję par benzenu przez te preparaty i porównano ją z sorpcją węgla aktywowanego.

Żele wodorotlenku i tlenków glinu (glinenożele) zaczynają odgrywać coraz większą rolę w technice adsorpcyjnej i katalitycznej. Mimo licznych i źródłowych badań istnieje jeszcze sporo niezupełnie wyjaśnionych spraw, odnoszących się specjalnie do zależności, jaka niewątpliwie istnieje między genezą danego żelu, a jego zachowaniem się jako adsorbenta w tym czy innym ośrodku. W pracy niniejszej otrzymywaliśmy glinenożele przez wytrącanie ich czynnikiem alkalicznym z soli glinowej oraz przez późniejsze suszenie i aktywowanie. Pragnąc na tej drodze otrzymać strukturalnie różniące się rodzaje żeli, musimy szczególną uwagę zwracać na cały szereg podstawowych momentów preparacyjnych: rodzaj ciał wyjściowych, ich stężenie, sposób wytrącania, temperaturę, pH podczas strącania i przemywania osadu, czas i temperaturę suszenia oraz aktywowania itp.

Tworzenie się określonej struktury jest bardzo ściśle związane z warunkami przyrządzenia żelu.

Z posiadanego przez nas materiału literaturowego wynika, że dotychczas niewiele zajmowano się tym, jaki jest wpływ pH środowiska reakcyjnego na własności glinenożelu jako adsorbenta. Inaczej mówiąc, nie ustalono do tej pory zupełnie miarodajnie związku, jaki niewątpliwie istnieje między pH przy wytrącaniu i suszeniu żelu, a stanem rozproszenia oraz porowatości produktu końcowego. Tymczasem sprawa ta jest istotna, szczególnie dla techniki katalitycznej, bo modyfikując pH możnaby utworzyć prawdopodobnie całą gamę adsorbentów i katalizatorów żelowych o zmiennej dyspersji. Można byłoby pokusić się o uzyskanie takich ciał, które posiadałyby z góry określoną strukturę, najbardziej odpowiadającą potrzebom danego procesu sorpcyjnego czy też katalitycznego.

Interesujące nas zagadnienie poruszano sporadycznie w literaturze i to głównie w odniesieniu do żelu kwasu krzemowego w różnych jego postaciach. K. Wolf i M. Praetorius (1) stwierdzają, że galarety otrzymane po przez zol z roztworu szkła wodnego o ciężarze właściwym

równym 1,2 — 1,3 wobec pewnej (prawdopodobnie dużej) ilości kwasu mają tendencję do rozpadania się podczas suszenia, dając białawy proszek. Należy przypuszczać, że pracowano tutaj ze znacznym nadmiarem kwasu, bo otrzymane żele były silnie kwaśne. Ponadto autorzy zwracają uwagę na fakt słabej mechanicznej wytrzymałości wysuszonych żeli, otrzymanych z roztworów stężonych, w których zawartość  $\text{SiO}_2$  wynosi powyżej 10%. M. O. Ch a r m a d a r j a n i współpracownicy (2) strącali z roztworu szkła wodnego żele zasadowe, obojętne i kwaśne w zależności od ilości użytego  $\text{HCl}$ . Żele te wykazały zmienną chłonność w stosunku do benzenu. Objętość porów i sorpcja rosną w kierunku od kwaśnych żeli do zasadowych. Patent F. St ö w e n e r'a i K ö n i g a (3) dotyczy sposobu otrzymywania glinożelu o różnej porowatości przez sztuczne utrzymanie pH żelu w ściśle określonych granicach; pH w zakresie alkalicznym (7—8) warunkuje powstanie żelu o „dużych“ porach. Strukturę zaś „drobno porowatą“ uzyskuje się w produkcie, otrzymanym przez przemycie wytrąconego żelu lekko zakwaszoną wodą.

W związku z pracami, które prowadzimy w dziedzinie różnych zastosowań glinożelu, zajęliśmy się otrzymaniem żeli o różnym stopniu rozproszenia, którego zmienność osiągano na drodze modyfikacji warunków strącania żelu. Własności sorpcyjne otrzymanych preparatów porównywano, mierząc chłonność par czystego benzenu metodą dynamiczną.

### Preparatyka żeli.

Żele przyrządzaliśmy w większych ilościach z technicznego siarczana glinu. Techniczny siarczan glinu  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  zanieczyszczony jest głównie żelazem, którego zawartość w produkcie odpowiada przeciętnie 1,0%  $\text{FeO}$ . Do wytrącenia wodorotlenku z roztworu siarczana glinu używano roztworu amoniaku o c. wł.  $15^\circ$  0,907, zawierającego 230 g  $\text{NH}_3$  w litrze (13,4 n.). Stosunki wzajemne ciał reagujących, a więc siarczana glinu i amoniaku zmieniano w celu otrzymania żeli o możliwie odmiennych własnościach. Stosownie do tego otrzymano trzy zasadnicze rodzaje żeli, które nazwano umownie:

żel Nr 1 — stechiometryczny

żel Nr 2 — kwaśny

żel Nr 3 — zasadowy

Przed przystąpieniem do preparatyki żeli z surowca technicznego wykonano szereg doświadczeń orientacyjnych, wychodząc z czystego siarczana glinu. Czysty  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  otrzymywano z glinu elektrolitycznego, który

rozpuszczano w kwasie siarkowym (Mercka pro analysi), utrzymując stężenie potrzebne do otrzymania nasyconego roztworu. Przyspieszono rozpuszczanie metalu, które przebiegało bardzo opornie, dodając kroplę rtęci. Otrzymany roztwór nasycony sączono przez twardy sączek. Ponieważ wstępne próby wykazały niemożność operowania roztworem nasyconym, rozcieńczano ten ostatni wodą destylowaną w stosunku dziesięciokrotnym t.j. do zawartości 2,66%  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Roztworu tego używano do dalszych prób. Dla wytrącenia żelu odważoną ilość roztworu wlewano do zlewki szklanej o pojemności 250 ml, w której znajdowało się mieszadło szklane, wykonujące ok. 300 obr./min. oraz termometr.

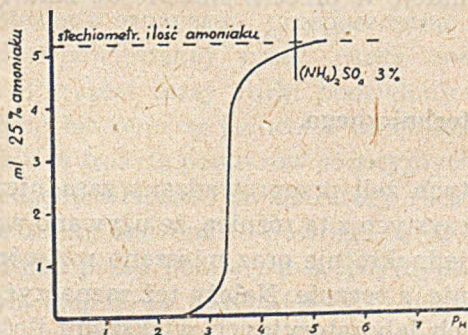
Roztwór amoniaku wpuszczano do roztworu siarczanu niedużymi porcjami z biurety ustawionej nad zlewką. W trakcie wytrącania uruchamiano okresowo mieszadło. Zmianę pH środowiska przy wytrącaniu wodorotlenków Nr 1 i 2 oznaczano poprzez układ elektroda wodorowa/elektroda kalomelowa na tzw. jonometrze firmy *L a u t e n s c h l a e g e r*. Wytrącone żele po odsączeniu, przemyciu i wysuszeniu aktywowano w temperaturze 400°C. Warunki obróbki termicznej, ustalone dla wszystkich żeli w niniejszej pracy, były następujące:

suszenie w t = 100°C — 15 godz.  
 „ w t = 200°C — 6 godz.  
 aktywowanie w t = 400°C — 6 godz.

## A) Żele czyste.

### a) Żel Nr 1.

15 g roztworu nasyconego (odpowiada 3,99 g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) rozcieńczono 135 g wody destylowanej, dodając stopniowo 5,17 ml 25% amoniaku. Temperatura środowiska 22°C. W trakcie wytrącania osadu mierzono pH, którego przebieg pokazany jest na rys 1.

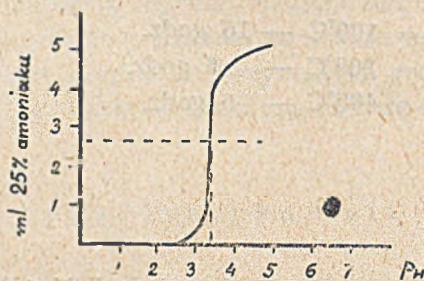


Rys. 1

Po zakończeniu wytrącania, a więc po dodaniu stechiometrycznej ilości amoniaku, osiągnięto  $\text{pH}=5$ . W tych warunkach mamy w układzie badanym roztwór siarczanu amonu wobec żelu wodorotlenku glinu,  $\text{pH}$  środowiska winno być zatem zasadniczo równe  $\text{pH}$  roztworu siarczanu amonu o danym stężeniu. Dla sprawdzenia wykonano pomiar  $\text{pH}$  czystego roztworu siarczanu amonu. Okazało się, że  $\text{pH}$  tego ostatniego leży nieco niżej niż  $\text{pH}$  roztworu, w którym wytrącano wodorotlenek glinu. Różnica ta zaznaczona jest na wykresie i wynosi ok. 0,3. Wytrącony osad wodorotlenku glinu po odsączeniu na lejku Büchnera przemywano dziesięciokrotnie wodą destylowaną. Żel po wysuszeniu w 100 do  $105^{\circ}\text{C}$  ważył 2,0 g. po wysuszeniu w  $200^{\circ}\text{C}$  — 1,72 g. Wygląd żelu — mleczno białe kanciaste bryłki o przełomie błyszczącym.

### b) Żel Nr 2.

Osad wytrącano w warunkach, jak wyżej, lecz z niedomiarem amoniaku. Strącanie przerywano przy  $\text{pH}=3,4$ . (rys. 2).



Rys. 2

Osad sedymentował bardzo szybko. Przed suszeniem produkt wykazywał wyraźną orientację w przeciwieństwie do żelu Nr 1. Postaciowość płaska, blaszkowata.

### B) Żele z surowca technicznego.

Preparatykę tych żeli przeprowadzano zasadniczo w tych samych warunkach co i żeli czystych z tą różnicą, że używano wody wodociągowej, przemywano osady jednokrotnie oraz mieszano roztwór w trakcie wytrącania nie mechanicznie, a ręcznie. Należy też zaznaczyć, że z powodu operowania w warunkach laboratoryjnych większymi ilościami cieczy przedłużał się z konieczności czas sączenia i przemywania.



a) **Żel Nr 1.** 1,25 kg siarczanu glinu technicznego dopełniano wodą do objętości 25 l w naczyniu prostopadłościennym, dodawano 862,5 ml 25% amoniaku, mieszano ręcznie łopatką drewnianą, poczem sączono. Sączenie trwało cały dzień i przeciągało się nawet do dnia następnego. Po wysuszeniu w  $t = 100^{\circ}\text{C}$  i potem w  $t = 200^{\circ}\text{C}$  otrzymano 332 g żelu. W trakcie dalszego aktywowania w  $400^{\circ}\text{C}$  brunatny dotychczas żel bieleje, traci szklisty wygląd, przybiera „kredowy”. Wytrzymałość na skręcenie znaczna. Po aktywowaniu otrzymano 240 g produktu.

b) **Żel Nr 2.** („kwaśny“). 1,25 kg technicznego siarczanu glinu dopełniono wodą do 25 l dodano 431 ml 25% amoniaku, mieszano ręcznie łopatką drewnianą i natychmiast sączono. Sączenie ukończono stosunkowo szybko — w ciągu pół dnia z powodu niewielkiej ilości osadu, który w dodatku sączył się bardzo dobrze. Po wysuszeniu i zaktywowaniu otrzymano 140 g żelu. Żel ten odznaczał się dużą kruchością, rozpadał się w trakcie aktywowania. Barwa: bezpośrednio po strąceniu biały (mleczny), po wysuszeniu brunatny, po zaktywowaniu żółto-brunatny.

c) **Żel Nr 3** („zasadowy“). 1,25 kg technicznego siarczanu glinu dopełniono wodą do 25 l dodano 1724 ml 25% amoniaku, a więc dwukrotnie więcej niż wypada stechiometrycznie. Wydajność: po suszeniu w  $200^{\circ}\text{C}$  300 g, po zaktywowaniu 220 g (mniejsza niż żelu Nr 1 „stechiometrycznego“). Żel Nr 3 co do postaci i wytrzymałości nie różnił się zbytnio od żelu Nr 1, jedynie barwę posiadał nieco ciemniejszą.

### Pomiary chłonności.

Do pomiarów sorpcji par benzenu na badanych żelach użyto aparatury, którą normalnie stosuje się do badań sorpcyjnych metodą dynamiczną (4).

Pomiary wykonano przy różnych wartościach stężenia benzenu w mieszaninie benzen — powietrze. Pomiarami objęto zakres stężeń od 14 do ok. 120 mg/l. Stężenie oznaczano, przepuszczając zmierzoną objętość mieszaniny benzenowo-powietrznej przez rurkę sorpcyjną, napełnioną węglem aktywnym. Przyrost masy rurki podzielony przez objętość powietrza dawał stężenie benzenu w jednostce objętości. W ten sposób też kontrolowano stężenie w trakcie pomiarów sorpcyjnych z żelami. Po ustaleniu się stężenia benzenu włączano do aparatury rurkę z badanym żelem i przepuszczano mieszaninę benzenowo-powietrzną do czasu uzyskania stałej wagi rurki. Rurki przed pomiarem sorpcyjnym napełniano zawsze w jednakowy sposób, stopniowo dosypując odsianego adsorbenta (ziarno 0,5 — 1,0 mm) i lekko go ubijając aż do uzyskania warstwy o wysokości odpowiadającej objętości żelu — 10 ml. W kilku tylko przypadkach użyto

rurek z zawartością 20 ml adsorbenta. W załączonej tablicy Nr 1 i na wykresie (rys. 3) przedstawiono średnie wyniki sorpcji z większej liczby pomiarów wykonanych z poszczególnymi adsorbentami. Dla porównania przeprowadzono równoległe pomiary sorpcyjne z węglem aktywnym „Eponal“, pochodzącym z wytwórni krajowej w Raciborzu.

Tablica Nr 1.

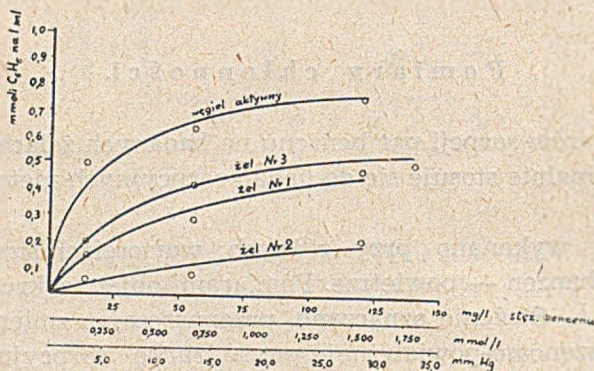
Zestawienie średnich wartości sorpcji benzenu na wszystkich zbadanych adsorbentach.

Temperatura pomiarów = 25°C. Stężenie pary benzenu zmienne.

Przeciętna długość warstwy adsorbenta = 106 mm.

A d s o r b e n t		Chłonność przy stężeniu benzenu:					
Nazwa	Ciężar nasypu g/ml	14 mg/l		55 mg/l		120 mg/l	
		mmol/g	mmol/ml	mmol g	mmol ml	mmol/g	mmol/ml
Żel Nr 1	0,98	0,160	0,151	0,283	0,289	0,475	0,483
Żel Nr 2	0,90	0,059	0,054	(0,088)	0,081	0,236	0,216
Żel Nr 3	0,99	0,209	0,201	0,428	0,425	0,492 <sup>1)</sup>	0,515
Eponal	0,18	2,832	0,501	3,194	0,643	3,850	0,758

<sup>1)</sup> Stężenie 140 mg/l



Rys 3

### Streszczenie.

1. Z roztworu siarczanu glinu wytrącano wodorotlenek glinu zmiennymi ilościami amoniaku. Otrzymane osady poddawano obróbce termicznej w temp. max. 400°C. W ten sposób powstawały, zależnie od ilości użytego amoniaku, trzy różne rodzaje aktywnych wodorotlenków tlenku glinu (glińców).

2. Uzyskane preparaty różniły się między sobą wyglądem i mechanicznymi własnościami. Żel kwaśny (pH przy wytrącaniu=3,4) pod względem wytrzymałości mechanicznej okazał się najslabszy.

3. Dla wszystkich trzech rodzajów preparatów zbadano sorpcję par benzenu w  $t = 25^{\circ}\text{C}$  i w zakresie ciśnień względnych pary benzenu do ok. 0,4.

4. W zbadanym przedziale stężeń pary żel kwaśny wykazał najmniejszą chłonność (pojemność sorpcyjną). Pozostałe rodzaje żeli sorbowały w tych warunkach prawie jednakowo, zaznaczyła się przy tem liczbowa przewaga żelu zasadowego.

5. Porównano chłonność otrzymanych wodzianów z chłonnością węgla aktywnego Eponal 3 (Raciborz).

Zakład Technologii Chemicznej  
Uniwersytetu Poznańskiego

#### PRZYPISY

1) K. Wolf i M. Preatorius. Metallbörse, 18, 789—790 (1928) C. 1928. II.96; 2) M. O. Charmadarjani i wsp. Żurn. chim. prom. 1932. 31—34; C. 1933. I. 2591; M. O. Charmadarjan Fiz. Żurn. 4, 172, (1933); C. 1933: II. 3547; 3) F. Ströwener i J. König. Niem. Pat. 561713. I. G. Farbenpor. Krczil, Aktive Tonerde, Stuttgart 1938; 4) C. L. Mantell. Adsoption. Chemical Engineering Series. New York and London 1945.

#### Sorption of benzene on several kinds of activated alumina.

by

W. KUCZYŃSKI and Z. ZAGÓRSKI.

Aluminium hydroxide was precipitated from the solution of aluminium sulphate by means of variable amounts of ammonia. The precipitates obtained were subjected to heat treatment at the maximal temperature of  $400^{\circ}\text{C}$ . Three different kinds of activated alumina gels depending upon the amount of ammonia used for precipitation, were formed. The samples were also different in appearance and in mechanical properties. The acid gel (precipitated at  $\text{pH} = 3,4$ ) possessed the smallest mechanical resistance. Adsorption of benzene vapour at  $25^{\circ}$  at the relative pressure of benzene vapour up to 0,4 was investigated. For the concentrations of benzene vapour investigated the acid gel showed the smallest adsorption; the two other kinds adsorbed almost equally in those circumstances, but the basic gel was somewhat superior in this respect.

The adsorption (capacity to adsorb) of the alumina gels obtained was compared with that of activated charcoal Eponal 3 (Raciborz).  
Institute for Chemical Technology

University of Poznań.

## SYNTEZA 4-BENZYLOFENANTRENU.

LUCJAN CZERSKI

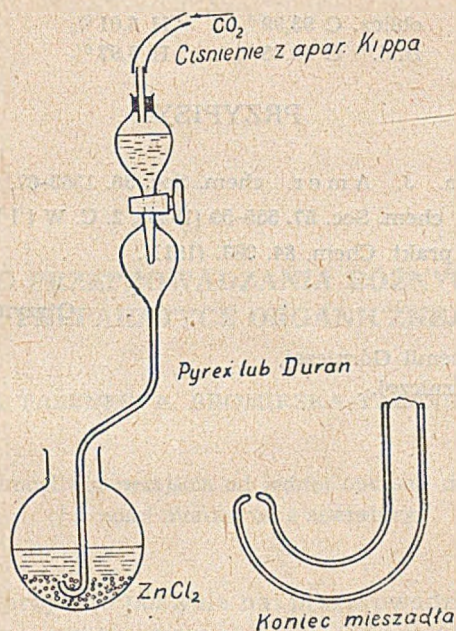
Przez benzylowanie fenantrenu w wysokiej temperaturze w obecności chlorku cynku otrzymano 4-benzylofenantren, stanowiący jedyny brakujący dotąd izomer benzylofenantrenu.

Prace W. E. Bachmanna (1) dowiodły, że węglowodór G. Goldschmiedta o t. topn. 155—156°C jest 9-benzylofenantrenem. Poza tym otrzymał on jeszcze trzy inne benzylofenantreny, lecz piątego izomeru z grupą benzylową w położeniu „4” nie znalazł, próbując zaś powtórzyć syntezę węglowodoru C. Willgerodta i B. Alberta (2), który uchodził w oświeceniu tych badaczy również za 9-benzylofenantren, stwierdził nie reprodukowanie się syntezy. W oświadczeniu wyników W. E. Bachmanna węglowodór ten o t. topn. 92°C byłby ostatnim brakującym do kompletu izomerem, z grupą benzylową w położeniu „4”.

Węglowodór ten udało mi się uzyskać na innej drodze, niż metodą Willgerodta i Alberta, a mianowicie przez benzylowanie fenantrenu w wysokiej temperaturze w obecności chlorku cynku.

Reakcja chlorku benzylu z fenantrenem w temperaturach umiarkowanych i wyższych (aż do 160°C) daje 9-benzylofenantren oraz obok znacznych ilości produktów bezpostaciowych — ślady 4-benzylofenantrenu. W poszukiwaniu lepszych wydajności powstało zagadnienie prowadzenia reakcji z pominięciem podgrzewania mieszaniny wyjściowej, co rozwiązałem za pomocą prostego urządzenia, uwidocznionego na rys. 1. Para chlorku benzylu podgrzana do temperatury reakcji wchodzi w zetknięcie z katalizatorem zwilżonym fenantrenem i daje w wysokich temperaturach jako główny produkt reakcji 4-benzylofenantren.

Ze względu na obfite powstawanie produktów bezpostaciowych stosowałem czterokrotny nadmiar fenantrenu oraz wysoką warstwę chlorku cynku (około 2—3 cm). Po zabezpieczeniu par przed zapłonem można temperaturę utrzymać w pobliżu wrzenia fenantrenu (340°C). Po oddzieleniu produktów reakcji od  $ZnCl_2$  niezmienny fenantren odpędza się



Rys. 1

z parą, przegrzaną do temp. 180°C. Pozostałość poddaje się destylacji frakcjonowanej pod zmniejszonym ciśnieniem (10—20 mm) w temp. 190—195°C przechodzi mieszanina resztek fenantrenu i obu benzylofenantrenów; z kolei destyluje 9-benzylofenantren do temp. 260°C, po nim zaś ciała żółto zabarwione, krzepnące na bezpostaciową szklistą masę o żółto-zielonej fluorescencji.

Mieszaninę fenantrenu i benzylofenantrenów ługuje się na gorąco alkoholem, w którym rozpuszcza się łatwo fenantren i benzylofenantren o t. topn. 92°C, podczas gdy 9-benzylofenantren o t. topn. 155—156°C pozostaje nierozpuszczony.

Po 2—3 dniowym staniu wydziela się z roztworu alkoholowego fenantren w dużych blaszkowatych kryształach, a obok niego drobnokryształiczny benzylofenantren. Produkt pozostały po oddzieleniu mechanicznym fenantrenu z tej mieszaniny, np. zlanie ługu pokryształicznego wraz z drobnymi kryształami, krystalizuje się z ligroiny lekkiej. Wydajność około 5%. Benzylofenantren o t. topn. 92°C krystalizuje się w małych bezbarwnych płytkach, o niewyraźnej postaci, tworzących podczas krystalizacji z alkoholu charakterystyczne ziarniste skupienia. W innych roztworach organicznych rozpuszcza się łatwo.

Analiza:	0,0870 g subst.	0,2992 g CO <sub>2</sub>	0,0464 g H <sub>2</sub> O
C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	oblicz. C 93,99 %	H 6,01 %	—
	znal. C 93,85 %	H 5,97 %	—

## PRZYPISY.

1. W. E. Bachmann. J. Amer. chem. Soc. 56. 1363-67. (1934); W. E. Bachmann. J. Amer. chem. Soc. 57. 555-59 (1935); 2. C. Willgerodt u. A. Albert Journ. f. prakt. Chem. 84. 383. (1911).

Otrzymano dn. 16.VII. 1949 r.

Kraków. — Zakład Chemii Górniczej,  
Akademii Górniczej.

## PRZYRZĄD DO PRZEPROWADZANIA RÓŻNYCH OPERACJI W PREPARATYCE ORGANICZNEJ.

E. TASZNER, A. BROMIRSKA-TASZNER.

Przyrząd umożliwia przejście od jednej operacji do drugiej bez konieczności montowania aparatury.

Niżej opisany przyrząd pozwala na: przeprowadzenie różnych operacji stosowanych w preparatyce organicznej, na przejście z jednej operacji do drugiej bez zmiany montażu, i wreszcie na wykonanie reakcyj wymagających zwykle specjalnych aparatów.

W przyrządzie można wykonać:

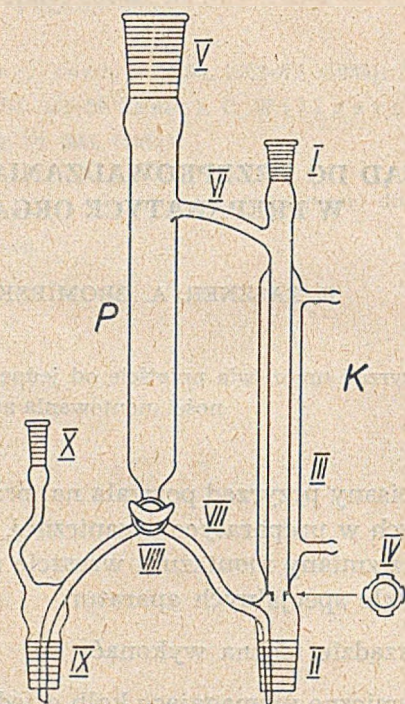
1. reakcje chemiczne wymagające kolb o jednej, dwóch i więcej szyjkach,
2. destylację frakcjonowaną pod ciśnieniem atmosferycznym, 3. destylację frakcjonowaną pod ciśnieniem zmniejszonym, 4. destylację z parą wodną,
5. połączenie reakcji i destylacji, 6. odwadnianie metodą azeotropową, 7. bromowanie i jodowanie, 2. wydzielanie gazów, 9. ekstrakcję ciał stałych przez ciecz, 10. ekstrakcję cieczy przez ciecz, 11. suszenie ciał stałych, 12. krystalizację.

Proponowany przyrząd jest dalszym rozwinięciem ekstraktora przepływowego Thielepappego<sup>1</sup> (rys. 1), będącego ulepszeniem aparatu Soxhleta.

Przyrząd składa się z dwóch części: kolumny (G) i probówki (P), połączonych ze sobą dwiema rurkami. Część K jest rurą o długości 30 cm i przekroju 1,5 cm, zaopatrzoną w górnej części w szlif znormalizowany 15(I), a w dolnej części w szlif 26(II). Na szlif II można założyć szlif kolby o pojemności od 50 — 2000 cm<sup>3</sup>. Na środkową część rury K wtopiony jest płaszcz chłodnicy wodnej (III), a poniżej chłodnicy wtopiony jest w rurę pierścień szklany (IV), służący do prowadzenia mieszadła.



Rys. 1



Rys. 2

Próbowka P jest rurą o długości 25 cm i przekroju 2,5 cm, zaopatrzoną w górnej części w szlif 26(V), przeznaczony do połączenia z chłodnicą. Pięć centymetrów poniżej dolnego szlif V wtopiona jest rurka VI o przekroju 1,2 cm. W dolnej części rury znajduje się kran trójdrożny, próżniowy (VIII), prowadzący do dwóch rurek. Rurka VII łączy część P z dolną częścią kolumny K, zaś wylot jej znajduje się o 1 cm poniżej szlif II. Rurka ta jest tak wmontowana, że pozwala na przeprowadzenie mieszczała przez kolumnę K. Druga rurka zaopatrzona jest w szlif 26(IX), powyżej którego znajduje się boczna rurka, zakończona szlifem nieznormalizowanym (X). Kran trójdrożny zależnie od położenia pozwala na połączenie części P z kolbą reakcyjną, lub z odbieralnikiem założonym na szlifie IX, na łączenie kolby reakcyjnej z odbieralnikiem, lub na wyłączenie komunikacji między próbowką a innymi częściami przyrządu.

Przyrząd umieszczony jest na specjalnym statywie, pozwalającym na pionowe i poziome przesuwanie przyrządu.



## Przeprowadzenie reakcji.

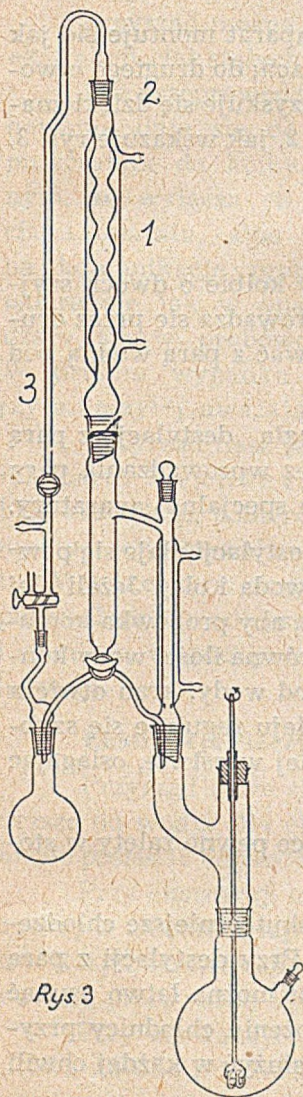
Przy ogrzewaniu pod chłodnicą zwrotną kolbę łączy się ze szlifem II, szlif I zamyka się korkiem szklanym, szlif V zaopatruje w chłodnicę, a kran nastawia tak, ażeby probówka komunikowała się z kolbą. Jeżeli ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną z wkraplaniem, wówczas przez chłodnicę III przepuszcza się wodę, a wkraplaną ciecz daje się do probówki P, albo do wkraplacza umieszczonego na chłodnicy I. Jeżeli chłodnica III okaże się niewystarczająca, wprowadza się w nią poprzez szlif I chłodnicę wiszącą. Jeżeli chcemy przeprowadzić reakcję z mieszaniem mechanicznym, mieszadło wprowadza się do aparatu poprzez pierścień IV i szlif I. Przy użyciu kolby o dwóch szyjkach, do drugiej szyjki można założyć termometr, rurkę do wprowadzania gazu, lub rurkę kapilarną.

Do niektórych reakcji używamy nasadki w formie Y (rys. 3), zaopatrzonej w szlify znormalizowane. Przy reakcjach, w których występuje bardzo silne wrzenie, mogące „zalać“ chłodnicę, nakładamy dodatkową chłodnicę na szlif I.

## Destylacja pod ciśnieniem normalnym.

Podczas destylacji postępuje się tak, jak przy ogrzewaniu z chłodnicą zwrotną, przy czym na szlif I nakłada się termometr, a kran trójdrożny nastawia tak, aby kondensat zbierał się w probówce lub spływał do odbieralnika. W aparacie można oddestylowywać duże stosunkowo ilości cieczy, bez przerywania operacji. Ciecz do oddestylowania dolewa się wtedy przez chłodnicę, zmieniając tylko chwilowo położenie kranu.

Przy destylacji frakcjonowanej wkłada się do kolumny K doszlifowaną spiralę widmerowską, opróżnia płaszcz chłodnicy III pompą olejową i izoluje go sznurem azbestowym. Destylować można również, używa-



Rys. 3

jąc mieszała. Łatwo jest wtedy z roztworów oddestylować rozpuszczalnik, a przy cieczach zawierających osad unika się w tych warunkach przykrych uderzeń.

### Destylacja pod ciśnieniem zmniejszonym.

Do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem aparat montuje się jak poprzednio, z tym, że używa się kolby o dwóch szyjkach; do drugiego otworu zakłada się rurkę kapilarną. Próżnię w aparacie uzyskuje się dzięki znalnemu urządzeniu (5), które nakłada się na szlify X i 2, jak wskazuje rys. 3.

### Destylacja z parą wodną.

Destylację z parą wodną przeprowadza się w kolbie o dwóch szyjkach, przy czym parę zwyczajną lub przegrzaną wprowadza się przez drugą szyjkę kolby W aparacie można również destylować z parą wodną pod zmniejszonym ciśnieniem.

Można także przeprowadzić w aparacie ciąglą destylację z parą wodną cieczy lżejszych, lub cięższych niż woda, bez wprowadzania pary z zewnątrz przyrządu. Operacja ta wymaga zwykle specjalnej aparatury.

Do kolby zawierającej olej przeznaczony do destylacji, daje się pewną ilość wody i ogrzewa. W probówce P zbiera się woda i olej. Jeżeli olej jest lżejszy od wody, kran trójdrożny otwiera się tak, aby probówka komunikowała się z kolbą, a ilość spływającej wody była równa ilości wody kondensującej się w chłodnicy. Jeżeli olej jest cięższy od wody, kran otwiera się w kierunku odbieralnika, a szybkość odpływu oleju reguluje się szybkością jego destylacji. Woda, znajdująca się w górnej warstwie, osiągając poziom rurki VII, spływa z powrotem do kolby.

Destylacje w tym aparacie wykazały w praktyce pewne zalety w stosunku do destylacji klasycznych.

Pionowo umieszczona chłodnica pozwala na skuteczniejsze chłodzenie i łatwe spływanie kondensatu do odbieralnika. Przy destylacji z parą wodną zatkanie chłodnicy przez zestalony kondensat można łatwo usunąć bez przerywania destylacji. Dzięki pionowemu położeniu chłodnicy przyrząd zajmuje mało miejsca i po zmontowaniu może służyć w każdej chwili do użytku.

W przyrządzie można więc przeprowadzić kilka typów reakcji chemicznych, oraz prawie wszystkie destylacje stosowane w praktyce organicznej. Aparat pozwala jednak również na bezpośrednie przejście od prowadzenia reakcji do destylacji bez dodatkowego montażu.

Opisany przyrząd może służyć do odwadniania związków ciekłych i stałych metodą azeotropową, jak również do przeprowadzania reakcji, przy których wydziela się woda, która musi być odprowadzana z mieszaniny reakcyjnej, oraz do bromowania i jodowania w obecności fosforu, przy czym przyrząd nasz zastępuje wtedy specjalny przyrząd opisany w Org. Synt. t. II str. 399.

Przyrząd można również zastosować do wydzielania gazów oraz do ekstrakcji ciał stałych przez ciecze.

Dla przeprowadzenia tej ostatniej operacji, substancję do ekstrakowania daje się do próbki P. zaopatrzonej w chłodnicę, a rozpuszczalnik do kolby. Ekstrahować można przy kurku tak nastawionym, że wyłącza on komunikację między probówką a innymi częściami aparatu, albo też przy takim jego położeniu, które pozwala na komunikację próbki z kolbą. W pierwszym wypadku mamy ekstrakcję jak w aparacie Soxhleta, z tym, że płyn gromadzący się w próbce trzeba co pewien czas wypuszczać do kolby. W drugim wypadku mamy ekstrakcję ciągłą przepływową. Niektórzy autorzy<sup>1,2)</sup> uważają ekstrakcję przepływową za bardziej skuteczną.

Przyrząd nasz jest po pewnych względach dogodniejszy w użyciu, niż aparat Soxhleta. W naszym przyrządzie można kontrolować przebieg ekstrakcji, pobierając próbki roztworu poprzez kurek bez przerywania operacji. Pozwala on również na szybkie określenie ilościowej ekstrakty. W tym celu po ekstrakcji wyjmuje się substancję i oddestylowuje rozpuszczalnik do odbieralnika. Celem odpędzenia resztek rozpuszczalnika i usunięcia wilgoci pracuje się pod rozrzedzeniem i ogrzewa kolbę do stałej wagi.

#### Ekstrakcja cieczy przez ciecze.

Przyrząd może służyć do ekstrakcji cieczy przez ciecze lżejsze lub cięższe od wody. Dla ekstrakcji większej ilości cieczy aparat musi oczywiście posiadać odpowiednią pojemność.

Przy ekstrakcji cieczą lżejszą od wody daje się do próbki zaopatrzonej w chłodnicę lejek o jednej z konstrukcji używanych do takich celów. Rozpuszczalnik spływa z chłodnicy na dno próbki, a następnie przelewa się przez rurkę VI z powrotem do kolby.

Przy ekstrakcji rozpuszczalnikiem cięższym od wody kondensat spływa na dno próbki, w której ewentualnie umieszczone jest znane urządzenie, służące do rozbijania kropel. Otwór kurka jest doregulowany tak, że szybkość odpływu rozpuszczalnika do kolby jest równa szybkości jego skraplania. Po zakończeniu ekstrakcji płyn ekstrahowany można odpuścić, rozpuszczalnik odpędzić, a substancję w kolbie suszyć lub destylować.

### Suszenie ciał stałych.

Przyrząd może zastąpić pistolet Abderhaldena lub inne urządzenie służące do suszenia ciał stałych.

W tym przypadku środek suszący daje się do próbówki P, zaś substancję do kolbki. Z przyrządu wysysa się powietrze i kolbkę ogrzewa do dowolnej temperatury. Przy odpowiednim spreparowaniu szlifów osiągałimy w przyrządzie rozrzedzenie do 0,001 mmHg.

### Krystalizacja.

W przyrządzie można rozpuścić i krystalizować trudno rozpuszczalne związki ze stosunkowo małych ilości rozpuszczalnika.

Substancję wprowadza się do próbówki, izolowanej sznurem azbestowym, zaś rozpuszczalnik do kolby. Ekstrahuje się jak w aparacie *S o x h l e t a*. Z nasyconego roztworu krystalizuje po pewnym czasie substancja, którą odsąca się, a przesącz używa dalej do ekstrakcji.

Dla przeprowadzenia krystalizacji daje się do kolbki substancję i rozpuszczalnik i ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną. Jeżeli roztwór jest rozcieńczony, oddestylowuje się część rozpuszczalnika aż do zmętnienia. Zmętnienie to usuwa się następnie przez ostrożne wkroplenie rozpuszczalnika.

W ten sposób można dość dokładnie regulować stężenie roztworu.

W przyrządzie można również przeprowadzić szereg po sobie następujących krystalizacji w atmosferze zwyczajnej lub w atmosferze gazów obojętnych.

Poprzez otwór I. wprowadza się korek na przecie szklanym tak, aby zamknął on otwór rurki VII. Na rurkę wystającą ze szlifu II nasadza się lejek do nasysania zakończony porowatym dnem, w ten sposób, by sięgał dna kolby. Do kolby wprowadza się substancję do krystalizacji i rozpuszczalnik i ogrzewa aż do rozpuszczenia substancji.

Celem odsączenia od zanieczyszczeń włącza się pompę i nasysa przesącz do próbówki P. Teraz wymienia się lejek, przesącz wpuszcza z powrotem do kolby i krystalizuje, jak podano wyżej.

Po wydzieleniu się kryształów ług macierzysty nasysa się do odbieralnika umieszczonego na szlifie VIII, kryształy wymywa i sączy jak poprzednio. Operację tę można stosować kilkakrotnie, używając dowolnych rozpuszczalników. Pozostałe kryształy można ewentualnie suszyć w próżni.

Jeżeli operacje te chcemy przeprowadzić w atmosferze gazu obojętnego, używamy kolby o dwóch szyjkach, przy czym drugi otwór służy do wtłaczania gazu.

## STRESZCZENIE.

Opisany przyrząd umożliwia wykonanie kilku operacji stosowanych w preparatyce organicznej w sposób sukcesywny bez konieczności każdorazowego montowania aparatury.

Przyrząd pozwala na przeprowadzenie takich reakcji chemicznych, które wymagają chłodzenia, mieszania, wkraplania płynów, wpuszczania gazów, lub mierzenia temperatury wewnątrz kolby reakcyjnej.

W opisanym przyrządzie można przeprowadzić główne typy destylacji, jak destylację pod ciśnieniem atmosferycznym lub zmniejszonym, zwyczajną i frakcjonowaną oraz destylację z parą wodną; w przyrządzie można również bezpośrednio przejść od prowadzenia reakcji do jednej z destylacji.

W przyrządzie można także wykonać inne operacje, wymagające zwykle specjalnej aparatury, jak odwadnianie związków ciekłych i stałych metodą azeotropową, bromowanie i jodowanie w obecności fosforu, wydzielanie gazów, ekstrakcję ciał stałych przez ciecz, ekstrakcję cieczy przez ciecz lżejszą lub cięższą, niż woda, suszenie ciał stałych w próżni i krystalizację.

Otrzymano dn. 12.X.1949

I. Zakład Chemii Ogólnej Uniwersytetu  
i Politechniki we Wrocławiu.

## PRZYPISY.

1. Thielepappe, Chem. Fabrik, 4, 293, 302 (1931);
2. Hagen, Ztschrift f. angew. Chem., 34, 499 (1921).

**An apparatus for different operations in organic chemistry.**

by

E. TASZNER and A. BROMIRSKA-TASZNER

The proposed apparatus makes it possible to carry out successive organic operations without the need for setting up the apparatus every time.

The apparatus makes it possible to conduct chemical reactions requiring refluxing, stirring, introduction of liquids or gases, or the measurement of the temperature inside the reaction flask.

With the apparatus described it is possible to effect the principal types of distillation under atmospheric or reduced pressure; in the case of ordinary or fractional distillation, and steam distillation it is possible to pass directly from the reaction to the distillation of the product.

Other operations requiring ordinary and special apparatus can also be conducted in this apparatus, for example the dehydration of liquid and solid compounds by the azeotropic method, bromination and iodination in the presence of phosphorus, generation of gases, extraction of solids by liquids, extraction of liquids by means of liquids lighter or heavier than water, drying of solids in a vacuum and crystallization.

I-st Institute of General Chemistry, University  
and Institute of Technology, Wrocław.

## NIKTÓRE REAKCJE TLENOCYJANKU WĘGLA.

ROMAN MAŁACHOWSKI

W spuściźnie naukowej prof. R. Małachowskiego, jaką udało się ocalić z zawieruchy wojennej, pozostały jeszcze notatki dotyczące doświadczeń wykonanych z tlenocyjankiem węgla, a ilustrujących niektóre jego własności i przemiany.

Wzmiankowane badania, prowadzone we Lwowie w latach 1940—1941, są niedokończone; zostały one przerwane wskutek konieczności opuszczenia Uniwersytetu po zajęciu Lwowa przez Niemców.

Pozostałe notatki są fragmentaryczne i nie mogą stać się podstawę pełnej publikacji. Wydaje się jednak, że już i dotychczasowe wyniki są o tyle ciekawe, że winny być podane do druku przynajmniej w formie notatki laboratoryjnej. Wyniki te stanowią pewien odcinek działalności naukowej profesora R. Małachowskiego, a ponadto mogą stać się zachętą do dalszych niewątpliwie obiecujących badań w tym kierunku.

Tlenocyjanek węgla,  $\text{CO}(\text{CN})_2$ , zmieszany ze związkami aromatycznymi różnych klas, z węglowodorami, chlorowcopochodnymi, z fenolami, aminami, aldehydami, ketonami i kwasami wywołuje pojawienie się intensywne zabarwień, zapewne na skutek tworzenia się połączeń molekularnych, kompleksyjnych.

Zachowanie się tlenocyjanku węgla przypomina bardzo w tym względzie zachowanie się czteronitrometanu. Rodzaj charakterystycznego zabarwienia, jakie się pojawia, może być użytkowany do celów diagnostyki analitycznej jako jeden ze środków identyfikacji związków organicznych. Stosowanie tlenocyjanku węgla jest przytem o wiele wygodniejsze od czteronitrometanu, ponieważ z tym ostatnim wiele związków reaguje gwałtownie z wybuchem i zapaleniem się. Uzyskane wyniki najlepiej zilustruje poniżej podane zestawienie tabelaryczne. Próby były wykonane przez zmieszanie po jednym milimolu badanego związku i tlenocyjanku węgla (obydwa składniki w stanie wysokiej czystości).

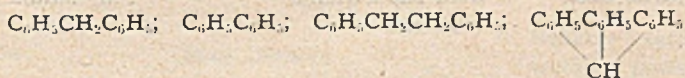
- A. Węglowodory aromatyczne jedno i kilkopierścieniowe nieskondensowane.
- B. Węglowodory aromatyczne skondensowane i zawierające ponadto podwójne wiązanie olefinowe.

Węglowodór	Rodzaj zabarwienia	Uwagi
1. Benzen	Zielonkavo żółte	ślabe
2. Toluen	Cytrynowo żółte	z odcieniem pomarańcz.
3. Etylobenzen	Cytrynowe	
4. o-m-p ksylen	Żółto pomarańcz.	nie ma różnicy w zachowaniu się izomerów
5. Mezytylen	Pomarańczowe	
6. Pseudokumen	Pomarańcz.-czerwone	
7. Kumen	Żółto pomarańcz.	
8. Duren	Krwisto czerwone	
9. p-cymen	Pomarańczowe	
10. III rzęd. butylobenzen	Żółto pomarańcz.	
11. III rzęd. butylo-m-ksylen	Żółto pomarańcz. Pomarańcz. czerwone	
12. Dwufenyl	Żółto pomarańcz.	
13. Dwufenylometan	Rubinowo czerwone	
14. Dwubenzyl	Ciemno wiśniowe	
15. Trójfenylometan	Krwisto czerwone	
16. Naftalen		Zabarwienie występuje po ogrzaniu, po wzajemnym rozpuszczeniu się składników
17. alfa-metylonaftalen	Ciemno czerwone	
18. Antracen	Brunatne	Mało charakterystyczne, wskutek złej wzajemnej rozpuszczalności składników.
19. Fenantren	Ciemno czerwone	
20. Reten	Ciemno czerwone	
21. Chryzen	Brak zabarwienia	Zabarwienie pomarańczowe występ. po ogrzaniu z dodatkiem benzenu.
22. Acenaften	Ciemno czerwone	
23. Fluoren	Krwisto czerwone	
24. Styren	Pomarańczowe	
25. Inden	Krwisto czerwone	Po dłuższym staniu zachodzi zestalenie produktu, barwa słabnie — polimeryzacja.



26. Czterofenyl-oetylen	Brak zabarwienia	Zabarwienie czerwone wystę- p. po dodaniu ben- zenu i ogrzaniu co daje uzyskanie rozpuszczal- ności.
27. Asym dwufenylo- etylen	Pomarańcz. czerwone	Węglowódor ten reaguje z $\text{CO}(\text{CN})_2$ , występuje samorzutne, lekkie o- grzanie i silne gęstnienie mieszanki, barwa słab- nie, lecz później powra- ca.

W przypadku węglowodorów wielopierścieniowych nieskondensowa-  
nych siła barwienia wzrasta w podanej poniżej kolejności:



### E t e r y

#### Mieszane aromatyczno alifatyczne

E t e r	R o d z a j z a b a r w i e n i a	U w a g i
28. Anizol	Rubinowo czerwone	
29. Fentol	Rubinowo czerwone	
30. Weratrol	Ciemno czerwone	
31. Eter metylowy izoeugenolu	Ciemno czerwone	Substancja reaguje z tle- nocyjankiem przy obja- wach ogrzania i gęstnie- nia! Charakterystyczne zabarwienie występuje nawet w wielkim roz- cieńczeniu benzenem. W miarę zachodzącej reak- cji chem. barwa brunat- nieje.

#### P o c h o d n e c h l o r o w c o w e a r o m a t y c z n e

S u b s t a n c j a	R o d z a j z a b a r w i e n i a	U w a g i
32. Chlorobenzen	Zielonkawo-żółte	Barwa trochę mocniej- sza od tej jaką daje benzen.

Substancja	Rodzaj zabarwienia	Uwagi
33. Bromobenzen	Zielonkawo żółte	Barwa trochę intensywniejsza niż z chlorobenzenem.
34. Jodobenzen	Pomarańczowo żółte	
35. p.-dwubromobenzen	Żółte	Po stopieniu
36. Dwubromo- o i m ksylen	Słomkowo żółte	Słabsze niż w przypadku m-ksylenu.
37. O i p. chlorotoluen	Pomarańczowo żółte	
38. alfa i beta bromo naftalen	Ciemno czerwone	
39. Trójfenylochlo- metan	Pomarańczowo żółte	Wyst. w roztworze benzenowym po stopieniu
40. Bromostyren	Pomarańczowo czerwone	(zapewne zachodzi dy-
41. p.-bromofenetol	Ciemno rubinowe	socjacja trójfenylochlo-
42. p.-chloronitrobenzen	Ślad zabarwienia żółtego	rometanu).

Chlorowiec w pierścieniu aromatycznym zwiększa trochę intensywność zabarwienia związków addycyjnych, tworzących się z tlenocyjankiem węgla. Największy wpływ wywiera atom jodu.

#### Pochodne nitrowe węglowodorów aromatycznych

Pochodne nitrowe węglowodorów benzenowych nie dają z tlenocyjankiem węgla zabarwienia,  $\alpha$ -nitronaftalen daje z tlenocyjankiem węgla zabarwienie żółto pomarańczowe, stanowi to znaczne podwyższenie barwy w stosunku do naftalenu, który z tlenocyjankiem barwi się intensywnie czerwono.

#### Fenole.

Substancja	Rodzaj zabarwienia	Uwagi
43. Fenol	* Rubinowe	$\text{CO}(\text{CN})_2$ rozpuszcza fenol. Po ogrzaniu zachodzi reakcja chemiczna.
44. Tymol	Krwisto czerwone	barwa słabnie, tlenocyjanek zużywa się.
45. Kwas pikrynowy	Pozostaje barwa własna	Grupy $\text{NO}_2$ niweczą zabarwienie.
46. alfa i beta naftol	Krwisto czerwone	Oba węglowodory reagują z $\text{CO}(\text{CN})_2$ z utworzeniem ciemnej smolistej substancji.

47. Pyrokatechina	Czerwone	Zachodzi reakcja chemiczna, powstaje produkt bezbarwny.
48. Rezorcyzna	Żółto pomarańcz.	Zachodzi gwałtowna reakcja chemiczna, częściowe zesmolenie.
49. Hydrochinon	Pomarańcz. czerwone	Przy pogrzanu do wrzenia z $\text{CO}(\text{CN})_2$ zachodzi zwolna reakcja chem., barwa brunatnieje, po oziębieniu wydziela się bezbarwny osad.
50. Pyrogallol	Pomarańcz. czerwone	Zachodzi energiczna reakcja i zesmolenie.
51. Floroglucyna	Brak barwy	Reakcja zachodzi dość wolno, powstaje brunatny smolisty osad.

### Nitrofenole.

Podobnie jak w przypadku nitropochodnych węglowodorów grupa  $\text{NO}_2$  niweluje batochromowy wpływ grupy fenolowej i to niezależnie od ich wzajemnego położenia. O, m-, p-nitrofenole dają z tlenocyjankiem węgla słabe zabarwienie zielono żółte.

### Aldehydy, ketony i chinony.

Substancja	Rodzaj zabarwienia	Uwagi
52. Aldehyd benzoesowy	Brak barwy	
53. Aldehyd salicylowy	Jasno pomarańcz.	Znaczne podwyższenie barwy w stosunku do fenolu.
54. Benzofenon	Jasno żółte	Podwyższenie barwy w stosunku do dwufenylo- metanu.
55. Acetofenon	Żółto różowe	Zachodzi reakcja chem.
56. Bromoacetofenon	Brudno żółte	
57. Dwubenzylketon	Cytrynowo żółte	

Ugrupowanie aldehydowe oraz ketonowe związane z pierścieniem aromatycznym podwyższa zabarwienie, jakie z tlenocyjankiem węgla dają odpowiednie węglowodory, względnie ich chlorowcowe lub wodorotlenowe pochodne.

Układ chinoidowy nie daje zabarwień z tlenocyjankiem węgla. Chinon, chloranil, antrachinon, fenantrenochinon zmieszane z tlenocyjankiem węgla w roztworze benzenowym prawie nie zmieniają barwy własnej.

### Aminy i ich acylowe pochodne.

Substancja	Rodzaj zabarwienia	Uwagi
58. Anilina	Żółto pomarańczowe	Zachodzi reakcja chemiczna i w związku z tym zanikanie barwy.
59. O i p. toluidyna	Żółto pomarańczowe	Szybko zachodzi reakcja chemiczna.
60. Dwumetyloanilina	Fiołkowo wiśniowe	Zabarwienie szybko zmienia się na skutek zachodzącej reakcji, wydziela się różowy osad.
61. Dwuetyloanilina	Fiołkowo wiśniowe	
62. Anilid octowy	Czerwone	Po lekkim ogrzaniu zachodzi reakcja chemiczna i pociemnienie masy.
63. Oip. toluidyd octowy	Rubinowe	Jak przy anilidzie octowym.
64. N metyloanilid octowy	Czerwone	Silne ciemnienie po ogrzaniu.
65. Fenacetyna	Ciemno czerwone	
66. O-nitroanilid octowy	Brak zabarwienia	

Z doświadczeń 58—66 wynika wniosek, że grupa aminowa pogłębia barwę jaką układ aromatyczny daje z tlenocyjankiem węgla.

## Kwasy i estry aromatyczne.

Substancja	Rodzaj zabarwienia	Uwagi
67. Kw. benzoesowy	Zielonkawo żółte	
68. Bezwodnik kwasu benzoesowego	Słabo różowe	
69. Benzoesan etylowy	Brak zabarwienia	
70. Kw. ftalowy	Żółto pomarańczowe	W benzenie
71. Bezwodnik ftalowy	Słabe niecharakterystyczne	Zachodzi reakcja
72. Ftalan etylowy	Brak zabarwienia	
73. Kw. fenylooctowy Fenylooctan etylowy	Brak zabarwienia Jasno żółte	
74. Cynamonian etylowy	Żółto pomarańczowe	Słabe podwyższenie barwy w stosunku do styrenu.

Grupa kwasowa i estrowa podwyższa trochę zabarwienie jakie z tlenocyjankiem węgla dają układy aromatyczne. Taki sam wpływ wywiera grupa nitrylowa — CN.

75. Benzonitryl	Nie daje zabarwienia
76. $\alpha$ i $\beta$ -naftonitryl	Dają z tlenocyjankiem węgla zabarwienie pomarańczowo czerwone.

W toku systematycznego studium zabarwień, jakie tlenocyjanek węgla daje z różnymi grupami związków aromatycznych na skutek tworzenia się połączeń addycyjnych, stwierdzono w niektórych wypadkach zachodzenie reakcji chemicznej. Tej wtórnej reakcji chemicznej towarzyszą zazwyczaj: wydzielanie większej ilości ciepła, odbarwienie oraz niejednokrotnie wydzielanie substancji krystalicznej. Zauważono ciekawy przebieg reakcji chemicznej z utworzeniem związków prawdopodobnie jednolitych w przypadku hydrochinonu, pyrokatechiny, acetofenonu, asymetrycznego dwufenyloetyleny, eteru izoeugenolu, bezwodnika octowego i propionowego. Zbadanie utworzonych produktów reakcji zostało zaledwie rozpoczęte, dalszy tok pracy został przerwany działaniami wojennymi.

## Reakcja tlenocyjanku węgla z pyrokatechiną.

Do 1,5 g  $\text{CO}(\text{CN})_2$  (2 m) dodawano porcjami 1,0 g (1 m) pyrokatechiny; występowało od razu ciemno czerwone zabarwienie, masa ogrzewała się do około  $40^\circ$ . Po dodaniu całej pyrokatechiny ogrzewano 1 min.

do 60°. Zauważono wydzielanie gazu, zapach HCN, słabnięcie barwy, powstała jednolita, czerwona, gęsta ciecz. Po 12 godz. w eksykatorze ciecz ta zakrzepła na stałą krystaliczną masę. Substancję tę ekstrahowano ligroiną t.w. 70—80°. Otrzymano 0,75 g krystalicznego, jednorodnego, czystego już związku (bezbarwne igły) t. top. 70—71°. Po ponownej krystalizacji z ligroiny temp. top. nie zmienia się prawie i wynosi 71—72°. Substancja ta rozpuszcza się dobrze w eterze, alkoholu, benzenie; trudno rozpuszcza się w wodzie i ligroinie.

Analiza 22,40 mg substancji: 45,56 mg CO<sub>2</sub>, 3,62 mg H<sub>2</sub>O

0,1350 g substancji: 15,8 cm<sup>3</sup> N (17°, 738 mm)

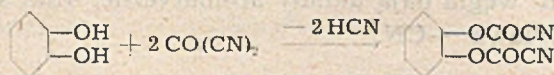
26,70 mg substancji: 54,41 mg CO<sub>2</sub>, 4,78 mg H<sub>2</sub>O

Obliczono: C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> % C—55,55, H—1,87 N—12,26

Znaleziono: C—55,47, H—1,80 N—13,25

C—55,58, H—2,00

Skład związku oraz fakt, że powstał on w warunkach działania 2 moli tlenocyjanku węgla na 1 mol pyrokatechiny, wskazuje na prawdopodobieństwo następującego wzoru strukturalnego:



Reakcja zachodziłaby przy wydzielaniu 2 moli cyjanowodoru.

### Działanie tlenocyjanku węgla na kwas propionowy.

Tlenocyjanek węgla reaguje z kw. propionowym przy ogrzewaniu do wrzenia w temp. 90—140°. Stosunek molowy substratów 1:2. W wyniku prób wyodrębnienia produktu reakcji uzyskano przez destylację w próżni ok. 0,5 g i następnie przez krystalizację z ligroiny (80—90°) w złej wydajności substancję krystaliczną o t. top. 153—154°.

Ten sam produkt powstaje z tlenocyjanku węgla i kwasu propionowego, użytych w stosunku molowym 1 : 1 w temp. pokojowej. Reakcję prowadzono przez 18 dni w zatopionej rurze do chwili zaprzestania wydzielania się gazu. Z ok. 2,0 g kwasu propionowego otrzymano ok. 0,10 g substancji o t. top. 148—149°, po krystalizacji z 50% etanolu t. top. 153—154°. Z powodu złej wydajności i braku dostatecznego materiału substancji tej nie badano dalej.

### Reakcja tlenocyjanku węgla z bezwodnikiem octowym.

2 cm<sup>3</sup> CO(CN)<sub>2</sub> (1 m) i 7,5 cm<sup>3</sup> bezwodnika octowego (3 m) ogrzewano 5 godz. w temp. 92° w kolbie pod chłodnicą zwrotną, zasilaną wodą o temp. 24°. Minimalne wydzielanie CO<sub>2</sub> i HCN. Produkt reakcji jest ciemną cieczą.

Oddestylowano w próżni 7 mm, grzejąc ok. 1 godz. do temp. 55°, składniki lotne, kwas i nadmiar bezwodnika octowego. W trakcie oddestylowywania wydzielają się kryształy z ruchliwej jeszcze cieczy. Produkt ten rozcieńczano eterem odsączając nierozpuszczalny osad krystaliczny. Otrzymano 0,63 g żółtej substancji o t. top. 177—179°.

0,05 g substancji przekryształizowano z 2,5 ccm bezwodnika octowego (Krystalizuje w pięknych słupach wielościennych). Otrzymano ostatecznie 0,51 g czystego związku o t. top. 182°. Substancję tę suszono do analizy w eksykatorze próżniowym.

Analiza 0,1790 g substancji: 0,3238 g CO<sub>2</sub> i 0,0289 g H<sub>2</sub>O

0,1409 g substancji: 0,2551 g CO<sub>2</sub> 0,0223 g H<sub>2</sub>O

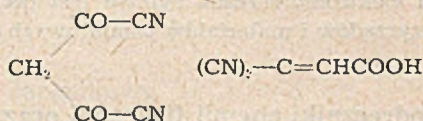
Obliczono: C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> % C — 49,18 H—1,65 N—22,94

Znaleziono: 49,33 1,80 22,67

49,38 1,77 —

M obliczono 122 M; znal. met. Rasta w kamforze 127,123

Jeżeli uwzględnimy warunki syntezy oraz skład otrzymanego produktu, to następujące wzory budowy mogą być rozważane:



Ostateczne wyjaśnienie budowy, którego już w pracy brak, przyniosłoby zbadanie przemian otrzymanego związku.

Dalszy tok prac przerwała wojna.

Otrzymano 23. XII. 1949

### Some reactions of carbonylcyanide

by

ROMAN MAŁACHOWSKI

A colour appears when carbonylcyanide is mixed with an aromatic substance (different classes) — may be molecular compounds are formed. The author investigated the relationship of colour and constitution of the compound used. The results are tabulated for 76 substances. In some cases a chemical reaction occurs and uniforme reaction products are formed.

The reaction of pirocatechin and carbonylcyanide gives a crystalline compound m. p. 71—72° —C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>.

Acetic acid anhydride gives with CO(CN)<sub>2</sub> a crystalline substance m. p. 182° —C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.

This investigation performed in 1940—1941 in Lwów was interrupted by the war.

## UDZIAŁ POTENCJAŁU STYKU MIĘDZY METALAMI W SIŁE ELEKTROMOTORYCZNEJ OGNIWA.

WITOLD TOMASSI

Praca uzasadnia pogląd, że potencjał styku materiału elektrody i drutu łącznikowego jest częścią mierzonej siły elektromotorycznej ogniwa. Sformułowano definicję potencjału elektrody i siły elektromotorycznej ogniwa i wskazano, że siła elektromotoryczna ogniwa jest cechą niezależną od przyrządów i materiałów pomiarowych.

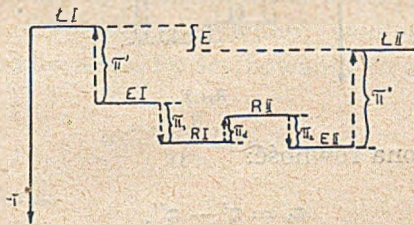
Przeglądając podręczniki chemii fizycznej oraz monografie elektrochemiczne, znajdujemy często następującą definicję siły elektromotorycznej: siła elektromotoryczna jest różnicą potencjałów elektrod w ogniwie otwartym. Następnie zwykle zamieszcza się uwagę, że siłę elektromotoryczną potrafimy mierzyć łatwo i bardzo dokładnie, po czym przegląd metod doświadczalnych rozpoczyna się od opisu metody kompensacyjnej Pogendorffa. Jak wykażemy niżej, zacytowana definicja i uwaga o łatwości i dokładności pomiaru wykluczają się nawzajem. Albo należy nazywać siłą elektromotoryczną tę różnicę potencjałów, którą możemy dokładnie mierzyć dotychczasowymi metodami (i która, dodamy nawiasem, ma wielkie znaczenie termodynamiczne), albo, obstając przy poprzedniej definicji, trzeba by się pogodzić z trudnościami, koniecznością modyfikacji i dużym błędem pomiaru.

W pracy niniejszej będziemy nazywali siłą elektromotoryczną tę różnicę potencjałów związaną z otwartym ogniwem, którą możemy mierzyć obecnie stosowanymi potencjometrami mostkowymi i lampowymi, a która, jak to łatwo wykazać, może być zdefiniowana jako różnica potencjałów drutów łącznikowych z dowolnego, ale tego samego dla obu łączników metalicznego materiału, dołączonych do jednej i drugiej elektrody ogniwa i zwartych między sobą przez opór nieskończenie wielki.



Podczas pomiaru przyrząd pomiarowy musi być połączony przewodnikiem z elektrodami. Potencjały styku materiału przewodnika z materiałem elektrod są częścią składową mierzonej wielkości i istnienie ich musi być wzięte pod uwagę. Pierwszy etap rozważań przeprowadzimy zakładając, że połączenia obu elektrod ogniwa z przyrządem pomiarowym dokonano tym samym materiałem (np. drutami miedzianymi) i że przyrządem jest mostek dowolnego systemu, lecz nie potencjometr lampowy.

Rozkład poszczególnych różnic potencjału, składających się na siłę elektromotoryczną, przedstawia rysunek 1.



Rys 1

- $L I, L II$  — druty łącznikowe
- $E I, E II$  — elektrody
- $R I, R II$  — roztwory
- $\pi', \pi''$  — potencjały Volty (styku) łącznika z elektrodami
- $\pi_1, \pi_2$  — różnice potencjałów elektroda-roztwór
- $\pi_d$  — potencjał dyfuzyjny
- $E$  — siła elektromotoryczna ogniwa

Strzałki wskazują sposób obliczania danej różnicy potencjałów. Podstawą strzałki jest faza, której potencjał przyjęto za stan odniesienia (zero). Podana tu metoda obliczania siły elektromotorycznej wymaga, aby potencjał pierwszej granicy faz obliczany był w stosunku do drugiej fazy  $t (n E I)$ , a wszystkich następnych obliczanych po kolei — do ostatniej fazy, już uwzględnionej w poprzednim obliczeniu.

Wtedy

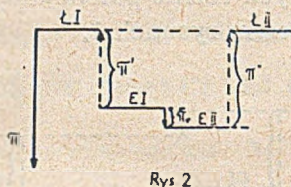
$$E = |\pi' - \pi_1 - \pi_d - \pi_2 - \pi''|.$$

Będziemy uważali siłę elektromotoryczną istniejącego ogniwa zawsze za wartość dodatnią, stąd konieczność postawienia znaku bezwzględnej wartości. Łatwo jest wykazać, że różnica  $\pi' - \pi'' = \pi_v$ , gdzie  $\pi_v$

oznacza potencjał styku (Volty) metali elektrod. Zetknijmy ze sobą w zamknięty obwód druty łącznikowe i elektrody według schematu.

$$I. I / E I / E II / E II.$$

Rysunek 2 pokazuje, jaki będzie rozkład potencjału w tym obwodzie.  $\pi_v$  liczone jest w stosunku do potencjału  $E I$  przyjętego za równy zeru (w myśl naszej zasady).



Rys 2

Musi być spełniona równość:

$$\pi_v = \pi' - \pi''.$$

Wracając do siły elektromotorycznej otrzymujemy

$$E = [\pi_v - \pi_1 - \pi_d - \pi_2].$$

Wartość siły elektromotorycznej ogniwa nie zależy więc od materiału łącznika, a tylko od części składowych ogniwa.  $\pi_v = 0$ , gdy obydwie elektrody wykonane są z tej samej substancji.  $\pi_v$  jest tego samego rzędu wielkości co  $E$ .

Zwyczajowo uważa się siłę elektromotoryczną za złożoną z „potencjałów elektrod“ i „potencjałów dyfuzyjnych“. Nie zajmując się tu zagadnieniem potencjałów dyfuzyjnych, których tradycyjne określenie, wydaje mi się, nie budzi zastrzeżeń, zastanowimy się, jak można określić „potencjał elektrody“ z punktu widzenia wyprowadzonej definicji siły elektromotorycznej.

Wróćmy do wzoru na siłę elektromotoryczną, zakładając dla uproszczenia, że potencjał dyfuzyjny równy jest zeru.  $\pi_d = 0$

$$E = [\pi' - \pi_1 - \pi_2 - \pi''].$$

Położmy

$$\pi_I = \pi' - \pi_1, \quad \pi_{II} = \pi'' + \pi_2$$

(wg rysunku 1) i nazwijmy  $\pi_I$  i  $\pi_{II}$  potencjałami elektrod, odpowiednio I i II. Widzimy, że

$$E = [\pi_I - \pi_{II}],$$

oraz, że otrzymujemy tu definicję potencjału elektrody: jest to różnica potencjałów między łącznikiem przycięwanym do elektrody i roztworem omywającym elektrodę.

Wyprowadzenie termodynamiczne wzoru na potencjał materiału elektrody względem roztworu jej jonów podawane w bardzo wielu podręcznikach chemii fizycznej, elektrochemii i termodynamiki prowadzi do wzoru

$$d\pi = \frac{RT}{zF} d \ln a$$

$\pi$  — potencjał w stosunku do potencjału roztworu przyjętego za zero,  $z$  — wartościowość jonu,  $a$  — jego aktywność według dowolnego systemu i dowolnego stanu odniesienia. Po scałkowaniu otrzymamy

$$\pi = \frac{RT}{zF} \ln a + (\pi_0)$$

$(\pi_0)$  — stała całkowania.

Zastosujmy ten wzór np. do elektrody I

$$-\pi_1 = \frac{RT}{zF} \ln a + (\pi_0)$$

$$\pi_1 = \pi' + \frac{RT}{zF} \ln a + (\pi_0) = \frac{RT}{zF} \ln a + \pi_0$$

$$\pi_0 = \pi' + (\pi_0) = \text{const.}, \text{ gdy } T = \text{const.}$$

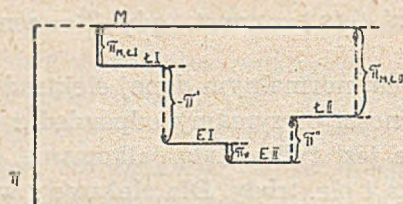
$\pi_0$  nazwiemy potencjałem normalnym danej elektrody. Zależnie od stosowanego rodzaju aktywności otrzymamy odpowiedni potencjał normalny. Potencjał normalny nie jest tylko stałą całkowania.  $\pi_0$  zawiera w sobie potencjał styku łącznika i elektrody. Dla elektrody wodorowej normalnej przyjmujemy za równą zeru różnicę potencjału: łącznik tej elektrody — roztwór omywający platynę.

Obliczając siłę elektromotoryczną ogniwa, zestawionego z elektrod o potencjałach normalnych, zamienimy, wykonując odejmowanie, dwa potencjały styku w stosunku do łączników na jeden potencjał styku obu elektrod (jak to wykazaliśmy wyżej). Podaną tu definicję potencjału elektrody podaje A. Eucken, Lehrbuch der Chemischen Physik, t. II, cz. 2, str. 1326, Lipsk 1944. Uczynione na wstępie tych rozważań zastrzeżenie, że druty łącznikowe muszą być z tego samego materiału, upraszcza rozumowanie, ale nie zmienia istoty sprawy. Gdybyśmy przyjęli, że łączniki są z różnych metali, to i tak w układzie zwartym  $M/I/E_1/E_2/II/M$  ( $M$

jest tu materiałem drutu oporowego mostka), prąd nie płynie, poszczególne potencjały Volty kompensują się wzajemnie. Musimy tu, dla otrzymania wartości siły elektromotorycznej, wprowadzić do obliczenia więcej potencjałów styku, ale wszystkie one i tak sprowadzą się do potencjału styku materiału elektrod, tak, jak i w przypadku jednakowego materiału obu łączników. Pewna komplikacja kryje się w tym, że **potencjałem elektrody tworzącym wraz z potencjałem drugiej elektrody siłę elektromotoryczną ogniwa, trzeba by nazwać różnicę potencjałów między punktem na mostku, tuż koło materiału łącznika i roztworem omywającym elektrodę**. Materiał drutu mostka oporowego ma wtedy wpływ na wartość liczbową potencjału elektrody (w stałej temperaturze), nie zmieniając jednak wartości siły elektromotorycznej.

Jak widzimy, stosując mostek jako przyrząd pomiarowy, uzyskujemy zawsze tę samą wartość siły elektromotorycznej danego ogniwa bez względu na to, czym łączymy ogniwo z przyrządem pomiarowym. Natomiast pojęcie potencjału elektrody zatracą określoną wartość liczbową, gdy zrezygnujemy z zasady stosowania zawsze tego samego materiału łącznika. Gdyby materiał drutu oporowego mostka był raz na zawsze dla wszystkich mostków ustalony, materiał łącznika nie wpływałby na wartość potencjału elektrody, definiowanego według ostatnio podanego określenia.

Ostatnie wnioski uzasadnimy znowu schematami. Rys. 3 podaje rozkład wartości potencjału w obwodzie zamkniętym  $M/LI/EI/EII/ELII/M$ .



Rys 3

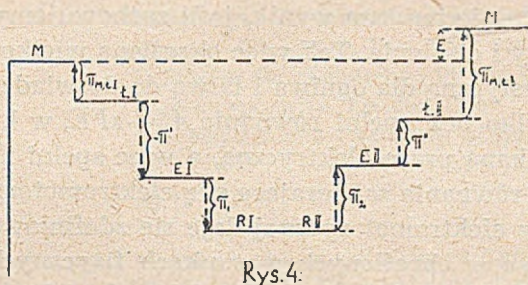
Według rysunku 3 możemy napisać

$$\pi_{M,LI} + \pi' - \pi'' - \pi'' - \pi_{M,ELII} = 0$$

$$\pi'' = (\pi_{M,LI} + \pi') - (\pi'' + \pi_{M,ELII}).$$

Jeśli teraz elektrody zanurzymy w roztworach, budując ogniwo, uzyskamy w punktach mostka, do których dotkną łączniki, różne wartości potencjałów i różnica ich musi zostać skompensowana, aby nie nastąpił przepływ prądu.

Schemat rozkładu potencjału w ogniwie z różnymi łącznikami podaje rys. 4.



Rys.4.

$$E = |\pi_{M, LI} + \pi' - \pi_1 - \pi_2 - \pi'' - \pi_{M, LII}| = |\pi_v - \pi_1 - \pi_2|.$$

Wobec tego, że

$$\pi_v = (\pi_{M, LI} + \pi') - (\pi'' + \pi_{M, LII}),$$

zmiana materiału jednego łącznika (np.  $L I$ ) nie zmieni wartości  $(\pi_{M, LI} + \pi')$ , choć zmieni  $\pi_{M, LI}$  i  $\pi'$ . Przy stałym materiale mostka, materiał łącznika nie ma wpływu na potencjał elektrody, jak to już wspominaliśmy. Zmiana materiału mostka zmieni  $\pi_{M, LI}$  i  $\pi_{M, LII}$ , nie zmieni ich różnicy i  $\pi_v$ , ma więc wpływ na wartość potencjałów elektrod, nie posiada wpływu na wartość siły elektromotorycznej.

Na zakończenie przejdziemy do pomiaru z pomocą potencjometru lampowego. Podczas pomiaru jeden drut łączący dochodzi do siatki w lampie (niekoniecznie bezpośrednio), drugi do drutu emitującego elektrony (katody). Materiały drutu i siatki są naogół w potencjometrze niejednakowe; katoda i siatka nie stykają się ze sobą.

Różnica potencjałów między siatką a katodą, decydująca o natężeniu strumienia elektronów w lampie, wynosi

$$E' = |\pi_{s, k} + \pi_v - \pi_1 - \pi_2|,$$

co łatwo można wykazać poprzednio stosowaną metodą, tworząc otwarty układ  $S/LI/EI/RI/RII/EII/LII/K$  ( $S$  — siatka,  $K$  — katoda). Przyjmujemy  $\pi_d = 0$ ,  $\pi_{s, k}$  — potencjał styku materiału siatki i katody.

Układ pomocniczy do wyeliminowania części potencjałów styku jest zamkniętym obwodem  $S/LI/EI/EII/LII/K$ . Nie ma tu znaczenia, czy łączniki są jednakowe i z czego są zrobione. Ponieważ jednak potencjometr lampowy jest zawsze cechowany za pomocą ogniwa normalnego, odczyty siły elektromotorycznej odniesione są do siły elektromotorycznej ogniwa normalnego i zawarty w nich jest tylko potencjał styku elektrod badanego ogniwa, nie ma natomiast znaczenia rodzaj materiału poszczególnych części potencjometru.

Kończąc te rozważania stwierdzamy, że bez względu na sposób prowadzenia pomiaru (takie czy inne druty użyte do połączeń, potencjometr mostkowy czy lampowy) pomiar siły elektromotorycznej, której definicję sformułowaliśmy, daje ten sam wynik, jeśli zachowujemy jednakowe warunki temperatury i ciśnienia. Tak więc określoną wielkość możemy uważać za charakterystyczną dla ogniwa i łatwą do doświadczalnego oznaczenia. Ona też i tylko ona spełni równanie  $A = -zF\bar{E}$ , w którym  $A$  oznacza odwracalnie uzyskaną pracę elektryczną, a więc spełni i wszystkie znane z termodynamiki równania zawierające siłę elektromotoryczną. Wobec tego, że pojęcie siły elektromotorycznej daje się zdefiniować, a wartość jej dla danego ogniwa w określonych warunkach fizycznych jest określona, można wyprowadzić pojęcie **potencjału elektrody** jako pochodne od pojęcia siły elektromotorycznej. Potencjał elektrody definiujemy więc w następujący sposób: **jest to różnica potencjałów między łącznikiem ze standartowego materiału, przymocowanym do elektrody i roztworem, w którym zanurzona jest elektroda**; albo równoważnie, korzystając z tego, że wartość siły elektromotorycznej nie zależy od szczegółów sposobu prowadzenia pomiaru, możemy też powiedzieć, stosując skalę względną: **potencjałem elektrody jest wartość siły elektromotorycznej ogniwa, utworzonego z danej elektrody i normalnej elektrody wodorowej, gdy potencjał dyfuzyjny równy jest zeru.**

Określenie pierwsze będzie w wielu przypadkach formalne. Jeśli bowiem za standartowy łącznik obierzemy np. drut miedziany, to zdefiniowanego w oparciu o ten standart potencjału elektrody (różnica potencjałów drutu miedzianego przytwierdzonego do elektrody i roztworu omywającego elektrody) nie znajdziemy w ogóle w ogniwie, dając inne druty łączące, ale obliczenie siły elektromotorycznej, oparte na tych potencjałach, będzie prawidłowe. Podajemy poniżej zestawienie 22 podręczników chemii fizycznej, monografii z elektrochemii lub z dziedzin pokrewnych. Dzieła z grupy I zwracają uwagę swoich czytelników na istotny udział potencjału styku metali w sile elektromotorycznej, nie dając jednak w żadnym przypadku pełnego rozpatrzenia zagadnienia.

Grupa II zawiera dzieła, które tylko wzmiankują o znaczeniu potencjału styku.

Grupa III obejmuje książki, w których ustępy poświęcone sile elektromotorycznej, nie zawierają żadnej wzmianki o udziale potencjału styku metali.

Widzimy jak wiele nieodmówień związanych jest z tak podstawowym pojęciem jak siła elektromotoryczna. Praca niniejsza miała na celu możliwie najbardziej wyczerpujące rozpatrzenie sprawy.

## GRUPA I.

A. J. Brodski	Fizическая химия. Moskwa 1948.
N. A. Mac Kenna	Theoretical Elektrochemistry. London 1939.
F. H. Mac Dougall	Physical Chemistry. New York 1943.
A. Eucken	Lehrbuch der chemischen Physik. Leipzig 1944.
J. A. V. Butler	Electrocapillarity. London 1940.
N. K. Adam	The Physics and Chemistry of Surfaces. London 1946.

## GRUPA II.

A. Eucken	Grundriss der physikalischen Chemie. Leipzig 1944.
H. S. Harned, B. B. Owen	The Physical Chemistry of Elektrolytic Solutions. New York 1943.
D. A. Mac Innes	The Principles of Electrochemistry. New York 1939.

## GRUPA III.

W. Świętosławski	Chemia fizyczna t. IV. Warszawa 1932.
S. Arrhenius	Lehrbuch der Elektrochemie. Leipzig 1920.
W. Nernst	Theoretische Chemie. Stuttgart 1913.
K. Jellinek	Lehrbuch der physikalischen. Chemie t. III. Stuttgart 1930.
M. Dole	Principles of Experimental and Theoretical Electro- chemistry. New York 1935.
H. Ulich	Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie. Dresden u. Leipzig 1941.
M. Randall, L. E. Young	Elementary Physical Chemistry Berkeley, Calif. 1942.
S. Glasstone	An Introduction to Electrochemistry. New York 1942.
S. Glasstone	Textbook of Physical Chemistry. New York 1946-47, London 1948.
S. Glasstone	Thermodynamics for Chemists 1947.
J. Eggert	Lehrbuch der physikalischen Chemie. Leipzig 1944.
A. J. Mee	Physical Chemistry. Londyn 1947.
A. Levasseur	L'électrochimie et l'électrométallurgie. Paris 1947.

Jellinek pomija potencjał styku metali, twierdząc, że jest on znikomo mały  $\sim 10^4$  V. Znany i wielokrotnie wydawany i przedrukowywany podręcznik do ćwiczeń A. Findlaya „Practical Physical Chemistry“ (cytuje wg wydania VII z roku 1941, przedruk z r. 1947) twierdzi, mówiąc o pochodzeniu siły elektromotorycznej (str. 203, 204): „Then, sudden differences of potential are possible (1) at the junctions, of the resistance wire with the poles; (2) at the junction between the metal I and the solution; (3) at the junction between metal II and the solution; (4) at the junction between the two solutions. Under ordinary conditions. when the temperature is constant, the potential differences under (1) vanish. Not so, however, the potential differences between the two solutions (liquid junction or diffusion potential)...”

Potencjał dyfuzyjny może być sprowadzony do zera, wtedy:

....„When this is done, the chief and, practically, thy only differences of potential occur at the junctions of the metals with the solutions; and therefore, the e.m.f. of the cell will be equal to the algebraic sum of these potentials.“

Nie wydaje mi się, aby pogląd Findlaya był słuszny.

Obszerne omówienie poruszanego tu zagadnienia, ujęte jednak odmiennie od niniejszego, znajduje się w pracy E. Lange'go i K. Nagela „Die Notwendigkeit der Mitberücksichtigung des Galvanipotentials Metall Metall in der EMK elektrochemischer Ketten“ (Z. Elektrochem. 42, 50 (1935). Autorowie zwracają w niej uwagę na potencjał Galvaniego. Ze względu jednak na niemożność zmierzenia potencjału Galvaniego, sądzimy, że słuszniej jest odwołać się do potencjału Volty.

Zakład Chemii Fizycznej Politechniki Warszawskiej.

Otrzymano dn. 17.VI.49.

### STRESZCZENIE.

Udowodniono, że potencjał styku materiału elektrod jest częścią składową siły elektrycznej ogniwa.

Podano definicję siły elektromotorycznej: jest to różnica potencjałów drutów łącznikowych z dowolnego, ale tego samego dla obu łączników metalicznego materiału, dołączonych do jednej i drugiej elektrody ogniwa i zwartych między sobą przez opór nieskończenie wielki.

Zdefiniowano potencjał elektrody jako 1) różnicę potencjałów między łącznikiem ze standartowego materiału, przymocowanym do elektrody i roztworem, w którym elektroda jest zanurzona, lub 2) jako wartość siły elektromotorycznej ogniwa, utworzonego z danej elektrody i normalnej elektrody wodorowej, gdy potencjał dyfuzyjny równy jest zeru.

Wskazano, że pojęcie to może mieć w wielu przypadkach znaczenie tylko formalne.

Uzasadniono, że wynik pomiaru siły elektromotorycznej nie zależy od materiału drutu oporowego mostka, materiału drutów łącznikowych, które mogą być każdy z innego materiału, i części potencjometru lampowego.



**The importance of contact potential between metals for the electromotive force of galvanic cell.**

by

WITOLD TOMASSI

It was proved that the contact potential between the metals of electrodes is part of the electromotive force of the galvanic cell.

The electromotive force was defined as the potential difference between the binding wires of any metal (the same metal for both metallic binding materials) connected with both electrodes of the cell and joined through infinitely great resistance.

The electrode potential was defined 1) as the potential difference between the standard binding wire, connected with electrode and the solution, into which the electrode was dipped; or 2) as the value of the electromotive force of the cell consisting of the given electrode and the standard hydrogen electrode, when diffusion potential is zero.

It was shown that in many cases this idea can have only formal significance.

It was proved that the electromotive force measured does not depend on the material of the resistance wire of the bridge, or on the material of the binding wires (which of them can be made of different material), or on the parts of the vacuum-tube potentiometer.

## W. TOMASSI — CHEMIA NIEORGANICZNA.

Podręcznik dla studiujących medycynę, stomatologię, biologię, fizykę i rolnictwo. — Mieczysław Fuksiewicz i S-ka, Warszawa, 1949.

Książka, wydana niedawno pod powyższym tytułem, przedstawia ujętą w formę podręcznikową treść wykładów, prowadzonych przez autora podczas okupacji na tajnych kompletach uniwersyteckich w Warszawie. Trzymając się w ogólnym planie wykładu podręcznika chemii nieorganicznej Zawidzkiego, autor przedstawia w zwięzły sposób ważniejsze wiadomości z dziedziny chemii nieorganicznej. Główny nacisk położony został na zagadnienia natury ogólniejszej. Licząc się z brakiem znajomości matematyki wyższej u większości czytelników, dla których podręcznik jest w pierwszym rzędzie przeznaczony, autor podaje trudne zagadnienia w sposób możliwie przystępny, lecz zarazem ścisły, przy czym w miarę możliwości uwzględnia też wyniki badań najnowszych. Część opisowa, potraktowana została bardziej pobieżnie i, moim zdaniem, niekiedy bez zachowania należytej proporcji. Z jednej strony bowiem spotyka się np. wzmianki o połączeniach, co do istnienia których zdania różnych badaczy nie są jeszcze zgodne, z drugiej zaś — niektóre substancje o dość dużym znaczeniu omówione są w paru zaledwie słowach.

Pomimo niewielkich rozmiarów, podręcznik prof. Tomassiego zawiera bardzo obfity zasób wiadomości. Stało się to możliwe dzięki niezwykłej zwięzłości stylu, który niekiedy jest niemal telegraficzny. Ten zwięzły styl sprawia jednak, że podręcznik wymaga od czytelnika dużego napięcia uwagi i nie jest lekturą łatwą dla początkującego chemika. Miejscami przyczynia się do tego fakt operowania terminami, których bliższe wyjaśnienie autor podaje dopiero później.

Wspomniane drobne usterki, oraz pewne mało istotne niedopatrzenia, niemal nieuniknione w pracy wydawniczej, nie umniejszają wartości książki jako podręcznika do nauki chemii w charakterze przedmiotu pomocniczego. Podkreślić też trzeba dobry druk i staranną korektę.

## WITOLD TOMASSI — AKTYWNOŚĆ W TERMODYNAMICE CHEMICZNEJ

Warszawa (1948).

Pojęcie aktywności należy niewątpliwie do podstawowych pojęć współczesnej termodynamiki chemicznej. Istotnie bowiem umożliwia ono ustalenie matematycznej zależności pomiędzy mierzonymi doświadczalnie parametrami fizycznymi i opartymi na nich funkcjami, ważnymi w zagadnieniach fizyki i chemii fizycznej. Przez wprowadzenie aktywności usuwamy automatycznie niezgodności pomiędzy obliczeniami termodynamicznymi, a rzeczywistym przebiegiem badanych procesów.

Można się wprawdzie pokusić o rozwiązanie zagadnień termodynamicznych w układach jednoskładnikowych bez posługiwania się pojęciem aktywności, jednakże wydaje się to niemożliwe w odniesieniu do układów wieloskładnikowych. Wszelkie konkluzje i obliczenia w tak ważnej dziedzinie statyki chemicznej mogą być wyprowadzone tylko w oparciu o pojęcie aktywności. Klasyczne wzory i równania, nie oparte na pojęciu aktywności, mają w istocie charakter jedynie przybliżonych praw granicznych i mogą prowadzić w konsekwencji do poważnych błędów.

W literaturze naukowej spotykamy cały szereg różnych pojęć aktywności, odnoszących się lokalnie do wąskich obszarów zagadnień, jak aktywność gazów, ciał rozpuszczonych, fazy stałej, jonów. Wobec tego różnorodnego pojmowania aktywności łatwo powstać może pewien pojęciowy chaos. Prace z dziedziny aktywności elektrolitów są często niejasne, ponieważ autor nie precyzuje ściśle, jaką aktywność ma na myśli. Dopiero na podstawie matematycznej analizy wzorów i przekształceń można zrozumieć istotę zagadnienia. Dlatego też odczuwa się niezbędną potrzebę ustalenia funkcjonalnej zależności pomiędzy poszczególnymi odmianami aktywności, przeprowadzenia pewnej syntezy, conajmniej w zakresie aktywności najczęściej spotykanych. Tego rodzaju szczęśliwą syntezę przeprowadził profesor dr Witold Tomassi w książce „Aktywność w Termodynamice Chemicznej“.

Pomimo szczupłej pojemności monografia zawiera bogatą treść, ujętą z właściwą Autorowi wnikliwością i konsekwencją. Całość została podzielona na następujące rozdziały:

- I. Pojęcie aktywności.
- II. Aktywność wyprowadzona z ułamka molowego.
- III. Zastosowanie pojęcia aktywności w statyce chemicznej.
- IV. Zastosowanie pojęcia aktywności do elektrod, półogniw i ogniw.
- V. Obliczanie i doświadczalne wyznaczanie aktywności i termodynamicznych stałych równowagi.

Zestawienie symboli stosowanych w tekście.

Rozważania teoretyczne każdego rozdziału są poparte przez odpowiednio dobrane konkretne przykłady, ułatwiające zrozumienie i zastosowanie wniosków teoretycznych. W ostatnim rozdziale Autor zajmuje się opisem metod doświadczalnych, pozwalających oznaczać współczynniki aktywności, a więc i aktywności. Uwzględnione zostały następujące metody:

- 1) Metoda pomiaru prężności par nasyconych.
- 2) Oznaczanie aktywności z pomiarów temperatury krzepnięcia roztworu.
- 3) Oznaczanie aktywności z pomiarów rozpuszczalności.
- 4) Oznaczanie aktywności z pomiarów siły elektromotorycznej.
- 5) Związek między pojęciem aktywności, potencjałem normalnym i szeregiem napięciowym.

Autor opracował i usystematyzował materiał odnoszący się do pojęcia aktywności, opierając się na literaturze książkowej i monograficznej. Należy jednak podkreślić, że wprowadzona systematyka i niektóre części pracy stanowią dorobek oryginalny Autora.

Książka profesora dra W. Tomassiego, nagrodzona przez Ministerstwo Oświaty, stanowi niezwykle cenną pozycję w tak ubogiej dotychczas polskiej literaturze monograficznej, w dziedzinie chemii. Odda ona niewątpliwie bardzo duże usługi wszystkim tym, którzy interesują się zagadnieniami chemii fizycznej, zarówno bardziej zaawansowanym studentom lat starszych, jak również personelowi nauczającemu.

*Antoni Basiński.*

## SPRAWOZDANIA Z POSIEDZEŃ

### Polskiego Towarzystwa Chemicznego

W grudniu 1948 r. odbyło się uroczyste posiedzenie Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Polskiego Towarzystwa Fizycznego (Oddział Warszawski), poświęcone 50-leciu odkrycia radu. Posiedzenie zagał Prezes P.T.Ch., prof. dr Józef Zawadzki, następującym przemówieniem:

„Dla rozwoju nauki, podobnie zresztą jak dla wszystkich dziedzin życia, rzucenie czasem okiem wstecz, bliższe przyjrzenie się temu, co i jak się robiło, jakie i jakimi drogami osiągnęło się wyniki, ma znaczenie pierwszorzędne.

Myśl ludzka nie docenia często nowych idei, lub też odwrotnie, przypisując pewnym pomysłom zbyt wielkie znaczenie, przechodzi nieraz z jednej ostateczności w drugą, gdy w rzeczywistości, jak to np. się stało w dziedzinie teorii światła, obie zwalczające się teorie mogą mieć zdrowe podstawy, ale żadna z nich nie wyczerpuje zagadnienia i synteza ich staje się milowym krokiem w rozwoju wiedzy. Baczne studiowanie dziejów nauki chroni nas od zarozumiałości i uczy skromności w ocenie stanu wiedzy w każdej chwili, chroni przed zastojem i skostnieniem, budzi, utrzymuje i pogłębia szeroki nurt naukowy, badawczy. Stąd płynie znaczenie obchodów poświęconych wielkim rocznicom w historii nauki. Odkrycie pierwiastków promieniotwórczych było może najbardziej doniosłym momentem przełomowym w dziejach fizyki i chemii. To, co przyszło w konsekwencji tego odkrycia, co ugruntowało nowy światopogląd, co sięgnęło znacznie głębiej, niż pierwsze pomysły, dając obraz tego, do czego zdolna jest myśl ludzka, w początkach nauki o promieniotwórczości ma swoje korzenie. I dlatego obchód 50-ej rocznicy odkrycia polonu i radu tak wiele budzi refleksyj, tak bardzo skłania do głębokiej zadumy nad tym, co już jest poza nami i nad tym, czego dziś jeszcze nie znamy, a co wagą swą niewątpliwie tysiąckrotnie przerasta to, cośmy już poznali.

Fizycy i chemicy polscy, w Polskim Towarzystwie Fizycznym i Chemicznym zrzeszeni, nie mogli zapomnieć o tym, co stało się przed 50 laty. A nie mogli w szczególności zapomnieć Warszawiacy. Bo prawdą jest, z której może mało kto sobie zdaje sprawę, że w tych żmudnych, pełnych wielkiego poświęcenia, uporu i zacięcia się badaniach, prowadzonych w skromnym baraku-pracowni paryskiej, wyraziła się ta niesłychana żywotność Warszawy, ten sam duch, który w innej dziedzinie obserwowaliśmy ostatnio w nieugiętej walce z okupantem, w poświęceniu młodzieży, idącej jak kamienie rzucone na szaniec, a ostatnio w tej pasji, z jaką zniszczeni, zrujnowani i zdzięsiatkowani warszawiacy przy pomocy całego kraju odbudowują swoją stolicę. To ten sam duch, który lat temu pięćdziesiąt, w społeczeństwie pozbawionym własnych wyższych uczelni, własnych placówek naukowych, możliwości pracy na ziemi ojczystej w bardzo wielu dziedzinach potrafił wytworzyć środowiska, które nauką żyły, które jej postęпами się przejmowały, które bardzo

wcześniej w młodym pokoleniu potrafiły zaszczepić miłość do szukania rzeczy nowych i pasję do pracy. Pamiętam to dobrze, jak odczuwali wieść o odkryciu polonu i radu sztubacy z niższych klas gimnazjalnych, dla których wkrótce potem wydany przez Stanisława Michalskiego „Poradnik dla samouków“ miał się stać najciekawszą książką. Ten duch pchnął do Paryża młodą, skromną nauczycielkę warszawską, która wyrosła w atmosferze stworzonej przez Boguskiego i Znatowicza i pierwsze swe studia chemiczne prowadziła nie w wielkim laboratorium uniwersyteckim, lecz w bardzo skromnej, ze środków społecznych powstałej pracowni Muzeum Przemysłu i Rolnictwa, i kazał jej dniem i nocą prowadzić żmudne, pozornie nudne i niesłychanie wyczerpujące prace laboratoryjne, które dopiero w swym ostatecznym wyniku miały zablysnąć i skierować chemię i fizykę na nowe tory.

Słowa Marii Skłodowskiej-Curie: „Gdyby mnie Milicer i Kossakowski nie nauczyli w Muzeum analizy chemicznej, nie odkryłabym radu“, wypowiedziane przed 40 laty na pierwszym jej odczycie w Warszawie, mówią same za siebie“.

I .

## SPRAWOZDANIA Z WALNYCH ZGROMADZEŃ TOWARZYSTWA.

29-te (4-te po wojnie) Walne Zgromadzenie P. T. Ch.

dnia 19 lutego 1949 r.

1) Posiedzenie zagał prezes P. T. Ch., prof. dr J. Zawadzki, przypominając, że w roku bieżącym przypada 30-lecie założenia Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

2) Na przewodniczącego Zgromadzenia powołano prof. dr O. Achmatowicza, na sekretarzy — prof. L. Czerskiego i inż. J. Minczewskiego.

3) Prof. dr J. Zawadzki wygłosił odczyt pt. „O utlenianiu amoniaku wobec platyny“.

4) Sekretarz Towarzystwa, prof. dr W. Tomassi odczytał protokół z poprzedniego Walnego Zgromadzenia, który Zgromadzenie zatwierdziło.

5) Sekretarz Towarzystwa prof. dr W. Tomassi odczytał listę uwieczajionych członków Towarzystwa, którą zebrani przyjęli.

6) Przewodniczący odczytał wniosek Zarządu Głównego P. T. Ch. o powołanie 19 wybitnych uczonych zagranicznych na członków honorowych Towarzystwa. Po uzasadnieniu wniosku przez prezesa, prof. Zawadzkiego, zebrani wysłuchali opracowanych przez prof. prof. Kemulę, Lampego, Polaczkową, Suszkę, Świętosławskiego, Urbańskiego i Zawadzkiego referatów o działalności naukowej kandydatów. Przez aklamację zostali wybrani Członkami Honorowymi Polskiego Towarzystwa Chemicznego:

A. J. Allmand, D. Sc., F. R. S., Profesor Uniwersytetu w Londynie, King's College.

R o g e r A d a m s, D. Ph., Profesor Uniwersytetu w Illinois.

A. A. Bałandin, członek Akademii Nauk ZSRR.

J. A. Christiaansen, Dr, Profesor, Instytut Chemii Fizycznej w Kopenhadze.

J. W. Cook, D. Sc., D. Ph., F. R. J. C., F. R. S., Profesor Uniwersytetu w Glasgow.

E. F o u r n e a u, Dr h. c., Profesor Instytutu Pasteura w Paryżu.

W. E. Garner, C. B. E., D. Sc., F. R. S., Profesor Uniwersytetu w Bristolu.

L. Hackspill, Dr, Profesor, Instytut Chemiczny w Paryżu.

J. Heyrowsky, Dr, Profesor, Instytut Fizyko-Chemiczny w Pradze.

P. Jolibois, Dr, Profesor, École Nationale Supérieure des Mines w Paryżu.

W. Jorissen, Dr, Profesor Uniwersytetu w Leiden.

A. N. Niesmiejanow, Dyr. Instytutu Chemii Organicznej Ak. Nauk ZSRR w Moskwie.

S. Z. Roginskij, Członek Akademii Nauk ZSRR.

E. W. R. Steacie, D. Ph., D. Sc., F. R. S. C., Profesor National Research Council w Ottawie.

A. Stoll, Dr, Profesor, Bazylea.

H. S. Taylor, D. Sc., F. R. S., Profesor Uniwersytetu w Princetown.

J. Timmermans, Dr, Profesor Uniwersytetu w Brukseli.

V. du Vigneaud, D. Ph., Profesor „Cornell University“ w Nowym Yorku.

N. D. Zielinskij, członek Akademii Nauk ZSRR.

7) Sekretarz Towarzystwa, prof. Tomassi złożył sprawozdanie z działalności Zarządu Głównego i Oddziałów P. T. Ch. Sprawozdanie finansowe złożył skarbnik Towarzystwa, prof. W. Kemula. Sprawozdanie Redakcji i Administracji „Roczników Chemii“ odczytała prof. A. Dorabialska.

8) Prof. Wł. Trzebiatowski złożył sprawozdanie Komisji Kontrolującej Towarzystwa.

9) Na wniosek Komisji Kontrolującej Walne Zgromadzenie wyraziło podziękowanie ustępującemu Zarządowi Głównemu za działalność i udzieliło mu absolutorium przez aklamację.

Również przez aklamację przyjęto odczytane przez prof. Tomassiego wnioski Oddziału Poznańskiego o uaktywnienie działalności wydawniczej „Roczników Chemii“ oraz wniosek Zarządu Głównego P. T. Ch. zmierzający do realizacji tych uchwał.

10) Walne Zgromadzenie dokonało wyboru nowych władz Towarzystwa. W głosowaniu tajnym zostali wybrani:

Prezesem P. T. Ch. — prof. dr J. Suszko; wice-prezesami: prof. dr W. Polaczkowa i prof. dr Wł. Trzebiatowski, członkami Zarządu Głównego: prof. dr O. Achmatowicz, dr Z. Błaszowska, inż. W. Dahlig, prof. dr L. Kamiński, prof. dr W. Kemula, doc. dr Z. Macierewicz, dr J. Michalski, inż. J. Minczewski, prof. dr J. Moszew, prof. dr J. Świderski, prof. dr W. Tomassi, prof. dr T. Urbański; do Komisji Kontrolującej wybrano inż. H. Starczewską - Chorążynę, dr B. Rogę i prof. E. Trepkę.

11) Na wniosek prof. Polaczkowej postanowiono wysłać do chorego nowoobranego prezesa, prof. J. Suszki, depeszę z zawiadomieniem o wyborze i życzeniami powrotu do zdrowia. Na wniosek prof. W. Kemuli uchwalono podwyższyć składki członkowskie do 50 zł miesięcznie, z czego 20 zł otrzymuje Zarząd Główny, zaś 30 zł. pozostaje do dyspozycji Oddziałów lokalnych.

## II.

### SPRAWOZDANIA Z POSIEDZEŃ ZARZĄDU GŁÓWNEGO P. T. CH.

Posiedzenie 298 (18) dn. 16 grudnia 1948 r. Obecnych 9 osób. Przewodniczył prof. J. Zawadzki. Zebrani powierzyli Prezydium ustalenie terminu Zjazdu Delegatów i Walnego Zgromadzenia. Uchwalono wysłać stale „Roczniki Chemii“ wszystkim Członkom Honorowym Towarzystwa oraz dołączyć do pierwszej przesyłki wszystkie zeszyty powojenne.

Na członka nadzwyczajnego został przyjęty:

2005. Kocór Marian, dr, inż.-chem., adiunkt P. Wr., Wrocław, Bartla 3 m. 6.

**Posiedzenie 299 (19)**, dn. 18 lutego 1949 r. łącznie ze Zjazdem Delegatów Oddziałów Lokalnych. Obecnych 30 osób. Przewodniczył prof. J. Zawadzki. Obecni: Oddz. Gdański — Z. Ledóchowski, W. Rodziejewicz; Oddz. Gliwicki — T. Pukas; Oddz. Krakowski — L. Czerski; Oddz. Lubelski — W. Hubicki, S. Opieńska-Blauth; Oddz. Łódzki — O. Achmatowicz, A. Dorabialska, Z. Jerzmanowska, E. Józefowicz, S. Kiełbasiński, E. Michalski, E. Trepka, E. Turska; Oddz. Poznański — S. Kolańczkowski, S. Kotkowski; Oddz. Warszawski — Z. Błaszczowska, W. Kemula, W. Lampe, Z. Macierewicz, T. Miłobędzki, W. Polaczkowa, W. Świętosławski, W. Tomassi, T. Urbański; Oddz. Wrocławski — S. Bobrański, H. Kuczyński, E. Płazek, W. Trzebiatowski.

Zebrani zatwierdzili protokół z poprzedniego posiedzenia, poczym ustalono kandydatów na prezesa i wiceprezesów P. T. Ch. oraz 12 członków Zarządu Głównego i 3 członków Komisji Kontrolującej. Sekretarz Zarządu Głównego prof. Tomassi złożył sprawozdanie z działalności Sekretariatu Zarządu Głównego, skarbnik — prof. Kemula — sprawozdanie finansowe. Prof. Dorabialska złożyła sprawozdanie Redakcji i Administracji „Roczników Chemii“, podkreślając stały wzrost ilości wydawanych egzemplarzy. Przedstawiciele Oddziałów Lokalnych złożyli sprawozdanie z ich działalności.

Prof. Dorabialska zreferowała nowy regulamin „Roczników Chemii“, mający na celu podniesienie poziomu prac i rozpowszechnienie polskiego dorobku naukowego zagranicą.

W związku z listem przewodniczącego Stow. Inż. i Tech. Przemysłu Chem. uchwalono ponosić część kosztów wydawnictwa „Przegląd Chemiczny“ po ustaleniu zasad współpracy. Prof. Blaith - Opieńska podkreśliła ważność wygłaszania referatów naukowych przez obcych prelegentów. Uchwalono zwrócić się do Walnego Zgromadzenia o podwyższenie składek do 50 zł. miesięcznie z pozostawieniem 30 zł. dla Kasy Oddziału Lokalnego. Uchwalono podnieść pobory sekretarza, p. Jasińskiej do 20.000 zł.

Na członków nadzwyczajnych zostali przyjęci:

2006 Jedliński Zbigniew, inż.-chem, Gdańsk—Wrzeszcz, Dubois 98 m. 1.

2007 Kalinowski Leonard, inż.-chem, st. asystent P. G., Gdańsk—Wrzeszcz, Lilli Wenedy 12.

2008 Rozmej Zbigniew, inż.-chem., zast. prof. P. G., Gdańsk—Wrzeszcz, Witośa 2 m. 3.

2009 Turzyński Wojciech, inż.-chem., st. asyst. P. G. Gdańsk, Zaroślak 5 m. 1.

2010 Jasiński Tadeusz, st. P. G., mł. asyst. P. G., Gdańsk—Wrzeszcz, Bohat. Ghetta 12 m. 3.

2011 Kandulski Stanisław, st. P. G., Gdańsk—Wrzeszcz, Batorego 41 m. 7.

2012 Kontzer Lech, mł. asyst. P. G., Gdańsk—Wrzeszcz, Politechniczna 4 m. 1.

2013 Kotecki Andrzej, mł. asyst. P. G., Sopot — Mickiewicza 38 m. 2.

2014 Pająk Zdzisław, mł. asyst. P. G., Gdańsk, Biskupia Góra 23a m. 90.

2015 Sokołowska Teresa, mł. asyst. P. G., Gdańsk—Wrzeszcz, Wileńska 27.

2016 Sokołowski Janusz, stud. P. G., mł. asyst. P. G., Gdańsk—Wrzeszcz, Wileńska 27.

2017 Szychliński Jerzy, stud. P. G., mł. asyst. P. G., Tczew, Zielona 6 m, 3,

2018 Stroński Ignacy, student U. J., Kraków, Zamenhofa 9 m. 1.



- 2019 Zagórski Kazimierz, mgr farm., Lublin, Lubomelska 8a.  
2020 Kański Marek, lekarz, st. asyst. U.M.C.S., Lublin, Wieniawska 6 m. 59.  
2021 Karbownicki Stanisław, inż.-chem., wykładowca U.M.C.S., Lublin. Staszica 4.  
2022 Karbownicka Jadwiga mgr farm., st. asyst. U.M.C.S., Lublin, Staszica 4  
2023 Skulmowski Józef, docent U.M.C.S., Puławy, Instytut.  
2024 Wójcik Józef, mgr farm., Lublin, Szopena 41.  
2026 Bonkowicz - Sittauer Sława, inż.-chem., st. asyst. U.M.C.S., Lublin, Lubartowska 57.  
2025 Malicki Juliusz, mł. asyst. U.M.C.S., Lublin, Piechoty 15 m. 2.  
2027 Wielopolski Aleksander, dr inż., Łódź, Piotrowska 205.  
2028 Macher Konrad, mgr chem., Łódź, Piotrkowska 118 m. 3.  
2029 Adamski Tadeusz, inż.-chem., Gliwice, Sobieskiego 26.  
2030 Augustyn Władysław, inż.-chem., st. asyst. P. Śl., Gliwice, Konarskiego 17.  
2031 Bistron Stanisław, inż.-chem., st. asyst. P. Śl., Gliwice, Zimnej Wody 4 m. 10.  
2032 Błasiak Eugeniusz, inż.-chem., Chorzów III, P.F.Z.A.  
2033 Czubek Stanisław, inż.-chem., Chorzów, 1-go Maja 11a.  
2034 Goszczyński Stefan, mł. asyst. P. Śl., Gliwice, Św. Andrzeja 7 m. 4.  
2035 Jodko Czesław, inż.-chem., adiunkt P. Śl., Gliwice, Arkońska 7.  
2036 Kaszuba Zdzisław, mgr, Gliwice, Łabędzka 5 m. 2.  
2037 Kluczycki Kazimierz, inż.-chem., adiunkt P. Śl., Gliwice, Częstochowska 21 m. 7.  
2038 Kobyliczyk Aleks., inż.-chem., st. asyst. P. Śl., Gliwice, Częstochowska 13 m. 8.  
2039 Kozak Władysław, inż.-chem., st. asyst. P. Śl., Gliwice, Arkońska 5 m. 2.  
2040 Krakowski Jan, inż.-mech., profesor P. Śl., Kraków, Siemiradzkiego 6 m. 3.  
2041 Kuczyńska - Kobyliczyk Maria, inż., st. asyst. P. Śl., Gliwice, Częstochowska 13 m. 8.  
2042 Leśniewicz Leonard, inż.-chem., Gliwice, Chorzowska 32 m. 10.  
2043 Matuszewska Łucja, inż.-chem., Chorzów III, Azoty.  
2044 Matuszewski Zygfryd, inż.-chem., Chorzów III, Azoty.  
2045 Miśniakiewicz Walery, inż.-chem., adiunkt P. Śl., Gliwice, Powstańców 2 m. 5.  
2046 Niewiadomski Tadeusz, inż.-chem., Zabrze 3, Zamkowa 2.  
2047 Palion Karol, inż., Chorzów, 1-go Maja 4.  
2048 Pillich Jan, inż.-mech., Gliwice, Wrocławska 13 m. 5.  
2049 Pukas Tadeusz, inż.-chem., adiunkt P. Śl., Gliwice, Powstańców 2 m. 7.  
2050 Rosół Tadeusz, inż.-chem., Chorzów 3, Azoty.  
2051 Szafnicki Józef inż.-chem., adiunkt P. Śl., Gliwice, Arkońska 5 m. 4.  
2052 Trojakowa Stanisława, inż.-chem., Brzeziny Śląskie, Kol. Jabrzany 5.  
2053 Wnęk Mieczysław, inż.-chem., Chorzów, Stalowa 16.  
2054 Zieliński Zbyszko, dr fil., Gliwice, Kościuszki 30.  
2055 Szabatowska Janina, inż.-chem., Warszawa, Grójecka 43 m. 3.  
2056 Tatur Henryk, student U. W., Warszawa, ul. Łączności 8, Gł. Inst. Chem. Przem.  
2057 Wojtowicz Jan, inż.-chem., st. asyst. P. W., Warszawa, Al. Rolna 75.  
2058 Zamoycka Halina, Warszawa, Filtrowa 41.  
2059 Pasek Zofia, inż.-chem., st. asyst. P. W., Warszawa, Ludwika 8 m. 66.  
2060 Wajngot Franciszka, inż., Warszawa, ul. Starościńska 3 m. 10.

- 2061 Glazer Wiktor, inż.-chem., st. asyst. P. W., Warszawa, Narbutta 3.  
 2062 Malinowski Romuald, uczeń Państw. Lic. Chem., Wołomin, Legionów 51 m. 3  
 2063 Malanowski Stanisław, Uczeń Państw. Lic. Chem., Warszawa, Rudawska 3 m. 1.  
 2064 Szperl Andrzej, stud. U. W., Warszawa, Filtrowa 63 m. 13.  
 2065 Inasiński Antoni, inż.-chem., st. asyst. U. i P. Wr., Wrocław, Bartla 3.  
 2066 Barański Włodzimierz, inż.-chem., mł. asyst. P. Wr., Wrocław, M. Reja 6 m. 2.  
 2067 Wąs Zbigniew, mgr farm., st. asyst. U. i P. Wr., Wrocław, Nowomiejska 113 m. 2.  
 2068 Ropuszyński Stanisław, inż.-chem., st. asyst. P. Wr., Wrocław, Gajowa 30 m. 7.  
 2069 Rauchfleisch Etl, mgr chem., Wrocław, Niedzielskiego 9 m. 6.  
 2070 Mayer Stanisław, dr, adiunkt U. i P. Wr., Wrocław, Dicksteina 16.  
 2071 Marchocki Marian, mgr chem., Wrocław, Engelsa 5.  
 2072 Hendrich Wacław, mgr chem., st. asyst. U. i P. Wr., Wrocław, Pugeta 6.

**Posiedzenie 300 (20)**, dnia 17 marca 1949 r. Obecnych 14 osób. Przewodniczyła prof. W. Polaczkowa. Wyrażono zgodę na oddanie 500 egz. zeszytu nadzwyczajnego „Roczników Chemii“ wydawnictwu „Chemia i Technika“, zastrzegając, że odbitka będzie nosiła napis „Odbitka z „Roczników Chemii“, format będzie odpowiadał formatowi „Roczników“, zaś koszty będą podzielone proporcjonalnie. Na wniosek prof. Miłobędzkiego wybrano komisję do spraw wydawnictwa „Chemia Współczesna“ w składzie: prof. prof. Kemula, Macierewicz, Miłobędzki, Polaczkowa, Urbanski, Zawadzki. Uproszono prof. Świderskiego o zastępowanie redaktora „Roczników Chemii“ w Warszawie. W związku z listem P. T. Filologicznego w sprawie nauczania łaciny w szkołach, upoważniono Prezydium do wysłania pozytywnej opinii do Ministerstwa Oświaty. Uchwalono budżet inwestycyjny Towarzystwa na rok 1950 w wys. 3.000.000 zł. na wydawnictwa zagraniczne i 200.000 zł. na meble. Zaakceptowano wydatkowanie sumy 2.000.000 zł. z kredytu inwestycyjnego na rok 1949 na komplety czasopism zagranicznych.

Przyjęci na członków nadzwyczajnych Towarzystwa:

- 2073 Błasiński Henryk, inż.-chem., st. asyst. P. Ł., Łódź, Jaracza 5 m. 13.  
 2074 Nijak Stanisław, mł. asyst. P. Ł., Łódź, Piotrkowska 292 m. 2.  
 2075 Machowska - Niewiadomska Irena, słuch. P. Ł., Łódź, Bednarska 26 m. 25.  
 2076 Zelenay Tadeusz, mł. asyst. P. Ł., Łódź, Żeromskiego 25 m. 19.  
 2077 Krzywicki Janusz, mł. asyst. P. Ł., Łódź, 1-go Maja 79.

**Posiedzenie 301 (21)**, dnia 2 kwietnia 1949 r. Obecnych 12 osób. Przewodniczył prof. J. Suszko. Uchwalono przekazać Oddziałowi Gdańskiemu sumę zł. 10.000 na koszty związane z organizacją Oddziału. Uchwalono diety dla członków Komisji Chemii Nieorganicznej w wys. zwrotu kosztów podróży (1/2 ceny biletu 2-jej klasy) oraz 1000 zł. za posiedzenie. Na wniosek prof. Kemuli upoważniono Prezydium do wystąpienia do Ministerstwa Oświaty o dalszą dotację na jazdy Komisyj Naukowych. Zaakceptowano przedstawiony przez prof. Lampego regulamin i program działania Komisji Chemii Organicznej. Wyłoniono komisję wydawnictw obcojęzycznych w składzie: prof. prof. Kemula, Miłobędzki, Suszko, Świętosławski. Wyrażono zgodę na podwyższenie nakładu odbitki zeszytu nadzwyczajnego „Roczników Chemii“ dla „Chemii i Techniki“ do 8.000 egz.

## Przyjęci na członków nadzwyczajnych:

- 2078 Malinowska Teresa, stud. P. G., Gdańsk, Grobla Angielska 7e m. 37.  
 2079 Turkówna Ewa, stud. P. G., Gdańsk—Wrzeszcz, Matejki 20.  
 2080 Mackiewicz Witold, stud. P. G., Gdańsk—Wrzeszcz, Smoluchowskiego 5.  
 2081 Bartel Zbigniew, inż.-chem., st. asyst. P. G., Gdańsk, Dobra 2 m. 14.  
 2082 Łęczkowski Marcei, inż.-chem., Łódź, Narutowicza 40 m. 5.  
 2083 Zdanowicz Kalina, inż.-chem., Łódź, Próchnika 7.  
 2084 Modrzejewski Feliks, dr, profesor U. Ł., Łódź, Żeromskiego 29 m. 4.

**Posiedzenie 301 (21),** dnia 9 czerwca 1949 r. Obecnych 15 osób. Przewodniczył prof. J. Suszko. Prof. Dorabialska zreferowała przebieg zebrania w Departamencie Technicznym M. P. i H., poświęconego sprawie „Przeglądu Chemicznego“. Na wniosek prof. Miłobędzkiego uchwalono rozpocząć wydawnictwo „Chemia Współczesna“ w ramach Komitetu Wydawnictw Akademickich przy Min. Oświaty z zachowaniem tytułu i zatwierdzeniem poszczególnych książek przez Komitet Redakcyjny, działający z ramienia P. T. Ch. Na wniosek prof. Dorabialskiej powiększono Komitet Redakcyjny „Roczników Chemii“ przez kooptację prof. Józefowicza, Łażniewskiego, Świderskiego, Tomassiego, Zawadzkiego i p. Bochwica jako Sekretarza Redakcji. Uchwalono (na wniosek prof. Suszki), że komisje naukowe Towarzystwa uzgodnią programy nauczania chemii na uniwersytetach do dn. 20 września 1949 r.

## Przyjęci na członków nadzwyczajnych:

- 2085 Schroetter Halina, inż.-chem., Warszawa, Kopińska 24 m. 19.  
 2086 Rudzińska Jadwiga, inż.-chem., st. asystent P. W., Warszawa, Kopińska 24 m. 19.  
 2087 Porowska Natalia, inż.-chem., st. asystent P. W., Warszawa, Grójecka 40 m. 9.  
 2088 Zięborak Kazimierz, inż.-chem., st. asystent, U. W., Warszawa, Krasińskiego 21 m. 12.  
 2089 Taube Mieczysław, inż.-chem., Warszawa, Wilcza 5 m. 14.  
 2090 Skibniewski Czesław, mgr chem., Warszawa, Pienińska 5 m. 37.  
 2091 Reifer Ignacy, dr, inż.-chem., Warszawa, Al. Niepodległości 218 m. 227.  
 2092 Nowakowski Władysław, stud. U. W. Ożarów, ul. Graniczna 18 m. 7.  
 2093 Małńczyk Walerian, inż., Łódź, Pomorska 19 m. 13.  
 2094 Miłodrowska-Jansen Irena, mgr., Łódź-Stoki, Górska 18 m. 1.  
 2095 Żuk-Kunaszewska Monika, mgr st. asyst. U. Ł., Łódź, Więckowskiego 7 m. 15.  
 2096 Orzeł Mieczysław, mgr Łódź, Daszyńskiego 30 m. 27.  
 2097 Chałupnicka Romana, inż., Łódź, Kilińskiego 82 m. 29.  
 2098 Kałuszynier Uszer, mgr, Łódź, Zawadzka 9 m. 38.  
 2099 Gurtowski Włodzimierz, stud. P. Ł. Łódź, Konstantynowska 5.  
 2100 Sass Bolesław, stud. P. Ł., Łódź, Kopernika 57 m. 14.  
 2101 Hermann Anastazja, mgr mł. asyst. U. P., Poznań, Wielkopolska 67 m. 3.  
 2102 Winowski Zygmunt, mgr chem., st. asyst. U. P., Poznań, Lubeckiego 18 m. 2.  
 2103 Zagórski Zbigniew, mł. asyst. U. P., Poznań, Samarzewskiego 8 m. 10.  
 2104 Gilewicz Janusz, mgr chem., st. asyst. U. P., Poznań, Palacza 25 m. 3.  
 2105 Janczewski Marian, mgr chem., st. asyst. U. P., Poznań, Kraszewskiego 12 m. 2.  
 2106 Wójcicki Wacław, dr chemii, st. asyst., U. P., Poznań, Promienista 30a.,  
 2107 Borkowski Bogusław, mgr chem., adiunkt U. P., Poznań, Wroniecka 17.  
 2108 Bartz Jan, mgr chem., adiunkt U. P., Poznań, Grunwaldzka 14.

- 2109 Andrzejak Antoni, mgr chem., adiunkt U. P., Poznań, Małeckiego 36.  
 2110 Działożyński Lech, dr chem., adiunkt U. P., Poznań, Podolska 23.  
 2111 Hoffmann Przemysław, mgr chem., mł. asyst. U. P., Poznań, Podkomorska 7.  
 2112 Grabińska Kazimiera, inż., st. asyst. P. Śl., Gliwice, Piramowicza 8 m. 2.  
 2113 Frankl Zygmunt, inż.-chem., st. asyst. P. Śl., Gliwice, Konarskiego 17.  
 2114 Niewiadomski Henryk, dr inż., zast. prof. P. G., Sopot, Wybickiego 34.  
 2115 Piasek Zenon, inż.-chem., Warszawa, Krasickiego 38.

**Posiedzenie 302 (22)**, dnia 27 października 1949 r. Obecnych 11 osób. Przewodniczył prof. J. Suszko. Wybrano komisję do spraw importu książek i czasopism naukowych w składzie: prof. Polaczkowa, Tomassi Urbąński. Ustalono termin Walnego Zgromadzenia na styczeń 1950 r. Upoważniono prezydium do zaproszenia prof. Heyrowsky'ego do wygłoszenia odczytów w P. T. Ch. w związku z jego pobytem w Warszawie, przewidzianym na rok 1950.

Przyjęci na członków nadzwyczajnych:

- 2116 Buski Edward, technik-chemik, Warszawa, Łochowska 53 m. 8.  
 2117 Tworek Daniel, technik-chemik, Warszawa, Podskarbińska 7 m. 105.  
 2118 Kintzel Tadeusz, abs. P. W., Warszawa, Czeska 15a.  
 2119 Małunowicz Irena, mgr chem., st. asyst. U. i P. Wr., Wrocław, Norwi-  
 da 9 m. 9.  
 2120 Bobrownicki Włodzimierz, inż., profesor U. i P. Wr., Gliwice, Mickie-  
 wicza 18.

**Posiedzenie 303 (23)**, dnia 1 grudnia 1949 r. Obecnych 10 osób. Przewodniczyła prof. W. Polaczkowa. Uchwalono wysunąć kandydaturę prof. dr T. Urbąńskiego na stanowisko prezesa P. T. Ch., — prof. dr A. Basińskiego na stanowisko wice-prezesa. Prof. Miłobędzki zreferował warunki wydawania „Chemii Współczesnej“ przez Państwowe Zakłady Wydawnictw Szkolnych. Postanowiono upoważnić Prezydium do uzyskania z Ministerstwa Oświaty funduszków na wydanie podręcznika do ćwiczeń z chemii fizycznej, opracowanego przez członków Komisji Chemii Fizycznej P. T. Ch.

Przyjęci na członków nadzwyczajnych.

- 2121 Morawiecka Maria, mgr chem., Warszawa, Filtrowa 62 m. 60.  
 2122 Hertz Zofia, inż.-chem., Warszawa, Hoża 59 m. 11.  
 2123 Skupiński Stefan, mgr, Warszawa, ul. Duchnicka 5 m. 2.  
 2124 Walowska Zofia, inż.-chem., Warszawa, ul. Kaniowska 26 m. 2.  
 2125 Rytzel Zofia, mgr Warszawa, Dygasińskiego 48.  
 2126 Wiczfiński Kazimierz, inż.-chem., st. asyst. P. W., Warszawa,  
 Szustra 11 m. 1.

**Posiedzenie 304 (24)**, dnia 15 grudnia 1949 r. Obecnych 10 osób. Przewodniczył prof. J. Suszko. Prof. Suszko zawiadomił zebranych o konferencji (z inicjatywy Ministerstwa Oświaty) Prezydium Zarządu Głównego P. T. Ch. z min. E. Krasowską i Dyr. Dep. Nauki, dr Wł. Michajłowem, na której ustalono pewne wytyczne prac Towarzystwa na rok przyszły. Prezes zawiadomił zebranych o zawieszeniu prezeń Redakcji „Roczników Chemii“ i konieczności reorganizacji Komitetu Redakcyjnego. Zarząd Główny powołał jednomyślnie na przewodniczącego Komitetu Redakcyjnego prof. dr W. Kemulę, na redaktorów: inż. J. Hurwica i prof. J. Świderskiego. Dalszych członków Komitetu Redakcyjnego Zarząd nie powołał, postanawiając jednocześnie na wniosek prof. Świątowskiego o to, że każda praca zgłoszona do „Roczników Chemii“ musi być zreferowana na piśmie

przez dwóch referentów spośród odpowiednich specjalistów, członków P. T. Ch. Upoważniono Komitet Redakcyjny do zaangażowania płatnych sekretarzy Redakcji. Uchwalono, że w „Rocznikach Chemii mogą być przedrukowywane prace ogłoszone przez Polską Akademię Umiejętności i Warszawskie Towarzystwo Naukowe.

Uchwalono wysunąć na zebraniu Zarządu Głównego i Zjeździe Delegatów Oddziałów Lokalnych P. T. Ch. następujące kandydatury na członków Zarządu P. T. Ch. na rok 1950:

Z Warszawy: prof. Bretsznajder, doc. Ciborowski, prof. Kemula, p. Lewicki, dr Michalski, inż. Manczewski, inż. Pomorski, prof. Tomassi; z Gliwic — prof. Jakob; z Lublina — prof. Blauth - Opieńska; z Łodzi — prof. Michalski; oraz do Komisji Kontrolującej z Warszawy — doc. dr Chmielewską, dr Błaszowski; z Gliwic — prof. Śmiałowski.

Uchwalono, że koszty ewentualnych wyjazdów prelegentów — członków P.T.Ch. do innych ośrodków P.T.Ch. mogą być pokrywane z budżetu Komisji Naukowych Przyjęci na członków nadzwyczajnych:

- 2127 Axt Marian, inż.-chem., Warszawa, Mochnackiego 4 m. 48
- 2128 Tarnowska Maria, mgr. st. asyst. U. Ł., Łódź, Więckowskiego 23 m. 6.
- 2129 Grudziński Stefan, mgr. n. techn., st. asyst. U. Ł., Łódź, A. Struga 8 m. 3
- 2130 Bienkiewicz Krzysztof, asystent U. Ł., Łódź, Piotrkowska 123, m. 9.
- 2131 Karpeta Zdzisław, mł. asyst. P. Ł., Łódź, Kilińskiego 86 m. 18.
- 2132 Karpeta Aniela, stud. P. Ł., Łódź, Kilińskiego 86 m. 18.
- 2133 Budzisz Tomasz, mł. asyst. P. Ł., Zgierz, A. Struga 37.
- 2134 Gałdecki Zdzisław, mł. asyst. P. Ł., Łódź, 11-go Listopada 37a m. 10.
- 2135 Wroński Mieczysław, mgr.-inż., Łódź—Radogoszcz, Złocieniowa 10.
- 2136 Tyrakowski Mieczysław, mł. asyts. U.M.K., Toruń, Staromiejski Rynek 29

### III.

#### SPRAWOZDANIA Z POSIEDZEŃ NAUKOWYCH TOWARZYSTWA

**Posiedzenie 297, dnia 17 marca 1949 r.**

- 490 Prof. dr W. Świętosławski: O zjawiskach w obszarze krytycznym cieczy

**Posiedzenie 298, dnia 28 kwietnia 1949 r.,** urządzone z okazji Święta Pracy 1 maja

- 491 Prof. dr J. Suszko — prezes Towarzystwa: Przemówienie okolicznościowe, poświęcone sprawie pokoju.

- 492 Inż. St. Malinowski: Tlenek węgla w syntezie organicznej.

**Posiedzenie 299, dnia 12 maja 1949 r.**

- 493 Dyr. inż. St. Śliwiński: Elektryczne urządzenie kontrolno-sygnalizacyjne, stosowane w przemyśle cukrowniczym.

**Posiedzenie 300, dnia 9 czerwca 1949 r.**

- 494 Doc. dr I. Chmielewska: Cyklizacja enolizujących 1,5-dwuketonów.
- 495 Doc. dr Z. Macierewicz i mgr. S. Brożkova: O metoksylowaniu pyrononów.

**Posiedzenie 301, dnia 27 października 1949 r.,** zwołane z okazji Miesiąca Pogłębiania Przyjaźni Polsko-Radzieckiej.

Prof. dr J. Suszko — prezes Towarzystwa — zagajenie.

- 496 Inż. J. Hurwic — Krótki przegląd historyczny rozwoju badań chemicznych w Związku Radzieckim.
- 497 Inż. J. Hurwic — Badania Szkoły J. Syrkina nad momentami dipolowymi.

- 498 Doc. dr Z. Macierewicz — Badania Poraj-Koszyca i Graczeva nad budową związków dwuazowych.  
**Posiedzenie 302**, dnia 15 grudnia 1949 r.
- 499 Dr J. Michalski — Synteza organicznych pochodnych fosforu o znaczeniu biologicznym.

## IV.

## S p r a w o z d a n i e

## z działalności Oddziału Gdańskiego P. T. Ch. za rok 1949.

Na Walnym Zebraniu Oddziału w dn. 17 stycznia 1949 r. wybrano Zarząd Oddziału w składzie: Przewodniczący — prof. dr Z. L e d ó c h o w s k i, wiceprzewodniczący — prof. inż. Wł. R o d z i e w i c z, sekretarz — inż. Wł. P e t r u s e w i c z, skarbnik mgr. St. K ę p i ń s k a, prof. inż. T. P o m p o w s k i. Na zebraniu 11 marca 1949 r. dookoptowano prof. dr S. M i n c a i prof. dr Wł. W a w r y k a.

Następnie prof. dr. L. K a m i e ń s k i wygłosił odczyt pt. „Wpływ czynników chemicznych na inwersję w grupie węglowodanów“.

W roku sprawozdawczym liczba członków Oddziału wzrosła do 82 osób. Zwołano 6 zebrań naukowych.

**Posiedzenie 6**, dnia 9 maja 1949 r.

- 6 Prof. dr H. N i e w i a d o m s k i: Linie rozwojowe przemysłu tłuszczowego w Polsce.

**Posiedzenie 7**, dnia 16 maja 1949 r.

- 7 Profesor Uniw. Poznańskiego, dr K. S m u l i k o w s k i: Zagadnienia częstotliwości pierwiastków.

**Posiedzenie 8**, dnia 13 czerwca 1949 r.

- 8 Prof. dr T. P o m p o w s k i: Enzymatyczna synteza estrów wysokocząsteczkowych kwasów tłuszczowych z eterem dwuglikolowym.

**Posiedzenie 9**, dnia 24 października 1949 r., zwołane z okazji Miesiąca Pogłębienia Przyjaźni Polsko-Radzieckiej.

- 9 Prof. dr T. P o m p o w s k i: Nauka radziecka jako podstawa rozwoju przemysłu chemicznego w ZSRR.

**Posiedzenie 10**, dnia 28 listopada 1949 r.

- 10 Prof. dr S. M i n c: Badanie powierzchniowo-aktywnych substancji przy pomocy polarografii.

**Posiedzenie 11**, dnia 12 grudnia 1949 r.

- 11 Prof. dr I. A d a m c z e w s k i: Reakcje jądrowe w kliszach fotograficznych.

## S p r a w o z d a n i e

## z działalności Oddziału Krakowskiego P. T. Ch. za rok 1949.

Walne Zgromadzenie Oddziału Krakowskiego P. T. Ch. w dn. 31 maja 1949 r. wybrało nowy Zarząd Oddziału na rok 1949/1950 w następującym składzie:

Przewodniczący — prof. dr J. K a m e c k i; wiceprzewodniczący — prof. dr F. P o l a k; sekretarz dr A. B i e l a ń s k i; skarbnik — mgr A. K o t l i ń s k i; członkowie — prof. dr A. K o c w a, prof. dr T. L i t y ń s k i. Liczba członków w końcu okresu sprawozdawczego wzrosła do 91 osób. W roku 1949 odbyło się 20 zebrań naukowych, na których wygłoszono następujące odczyty:

- Posiedzenie 135**, dnia 17 stycznia 1949 r.
- 145 Prof. dr S. S t a r o n k a: Neutrony na usługach badania kryształów.
- Posiedzenie 136**, dnia 24 stycznia 1949 r.
- 146 Mgr. A. P o m i a n o w s k i: Radiochemia, cz. I.
- Posiedzenie 137**, dnia 31 stycznia 1949 r.
- 147 Mgr. A. P o m i a n o w s k i: Radiochemia, cz. II.
- Posiedzenie 138**, dnia 7 lutego 1949 r.
- 148 Prof. dr M. M i ę s o w i c z: Najnowsze prace w dziedzinie promieni kosmicznych.
- Posiedzenie 139**, dnia 15 lutego 1949 r.
- 149 Dr K. A d w e n t o w s k i: Technika pracy naukowej w dziedzinie niskich temperatur.
- Posiedzenie 140**, dnia 22 lutego 1949 r.
- 150 Mgr. E. G o e r l i c h: Z zagadnień krystalochemii kryształów.
- Posiedzenie 141**, dnia 8 marca 1949 r.
- 151 Prof. dr A. K o c w a: Zarys rozwoju chemii leków sulfamidowych, cz. I.
- Posiedzenie 142**, dnia 15 marca 1949 r.
- 152 Prof. dr A. K o c w a: Zarys rozwoju chemii leków sulfamidowych, cz. II
- Posiedzenie 143**, dnia 3 maja 1949 r.
- 153 Prof. dr A. K o c w a: Zarys rozwoju chemii leków sulfamidowych, cz. III
- Posiedzenie 144**, dnia 10 maja 1949 r.
- 154 Dr B. Z a p i ó r: Teoria elektronowych koordynacji Anderau'a.
- Posiedzenie 145**, dnia 17 maja 1949 r.
- 155 Prof. dr J. K a m e c k i: Współczesne teorie wartościowości.
- Posiedzenie 146**, dnia 24 maja 1949 r.
- 156 Prof. dr F. P o l a k: Nowoczesne metody produkcji spirytusu przemysłowego.
- Posiedzenie 147**, dnia 21 października 1949 r., zwołane z okazji Miesiąca Pogłębiania Przyjaźni Polsko-Radzieckiej.
- 157 Prof. dr J. K a m e c k i, prof. B. K a m i e ń s k i i prof. dr J. M o s z e w: referat zbiorowy — „Postępy nauki radzieckiej w zakresie chemii“.
- Posiedzenie 148**, 24 października 1949 r.
- 158 Dr J. B u c i e w i c z: Fizyczne metody analiz chemicznych.
- Posiedzenie 149**, dnia 7 listopada 1949 r.
- 159 Mgr. A. P o m i a n o w s k i: Zastosowanie ultradźwięków do badania elektrolitów.
- Posiedzenie 150**, dnia 14 listopada 1949 r.
- 160 Dr A. B i e l a ń s k i: Izoterma adsorpcyjna BET.
- Posiedzenie 151**, dnia 21 listopada 1949 r.
- 161 Prof. dr J. K a m e c k i i dr A. B i e l a ń s k i — Referaty z bieżącej literatury zagranicznej.
- Posiedzenie 152**, dnia 28 listopada 1949 r.
- 162 Prof. dr J. K a m e c k i: Elektronowa teoria metali.
- Posiedzenie 153**, dnia 5 grudnia 1949 r.
- 163 Prof. dr L. C z e r s k i: Łomonosow na tle historii chemii.
- Posiedzenie 154**, dnia 12 grudnia 1949 r.
- 164 Inż. J. P i a s k o w s k i: Roztwory uporządkowane w stopach metali.

## S p r a w o z d a n i e

## z działalności Oddziału Lubelskiego P. T. Ch. za rok 1949.

Zarząd Oddziału pracował w składzie: przewodniczący — prof. dr J. Opieńska, w-przewodniczący — prof. dr Wł. Hubicki, sekretarz — mgr. T. Bisanz, skarbnik — dr J. Krzeżkowska, członek Zarządu — prof. dr A. Waksmundzki. Oddział liczył w końcu okresu sprawozdawczego 32 członków. Zorganizowano w r. 1949 — 6 zebrań naukowych.

**Posiedzenie 11.**

- 11 Dr M. Kański: Metoda kolorymetryczna oznaczania kwasu octowego w materiale biologicznym.

**Posiedzenie 12.**

- 12 Prof. dr Wł. Hubicki: O budowie jonu ortofosforowego.

**Posiedzenie 13.**

- 13 Mgr. T. Bisanz: Mechanizm przegrupowania Friesa.

**Posiedzenie 14**, zwołane z okazji Mies. Pogłębienia Przyjaźni Polsko-Radzieckiej.

- 14 Prof. dr W. Sławiński: Główne osiągnięcia nauk przyrodniczych w ZSRR.

**Posiedzenie 15.**

- 15 Prof. dr J. Opieńska, dr M. Kański, D. Drozdowski: Chromatografia bibułowa w odniesieniu do cukrowców z uwzględnieniem prac własnych.

**Posiedzenie 16.**

- 16 Prof. dr W. Hubicki: Chemia roztworów niewodnych.

## S p r a w o z d a n i e

## z działalności Oddziału Łódzkiego P. T. Ch. za rok 1949.

W dniu 20 stycznia 1949 r. odbyło się Walne Zgromadzenie Oddziału, na którym wybrano Zarząd Oddziału w składzie: przewodniczący — prof. dr E. Józefowicz, wice-przewodniczący — prof. Z. Jerzmanowska i prof. inż. E. Trepką, sekretarz — mgr. E. Kotlewska, skarbnik — inż. O. Gross; członkowie Zarządu — prof. dr St. Kiełbasiński, inż. E. Turcka-Kuśmierzowa, inż. J. Ruciński, inż. J. Kroh. Zarząd odbył 9 zebrań. Liczba członków wzrosła do 183. Zwołano 14 posiedzeń naukowych.

**Posiedzenie 292**, dnia 20 stycznia 1949 r.

- 319 Prof. A. Chrząszczewska: Siarczek  $\beta$ -chloroetylowy.

**Posiedzenie 293**, dnia 3 lutego 1949 r.

- 320 Dr A. Boryniec: Formowanie włókien w procesie wiskozowym.

**Posiedzenie 294**, dnia 10 lutego 1949 r.

- 321 Inż. T. Borucki: Gaz koksowniczy jako surowiec chemiczny.

**Posiedzenie 295**, dnia 3 marca 1949 r.

- 322 Doc. dr Z. Macierewicz: O nowszych poglądach na reaktywność związków organicznych.

**Posiedzenie 296**, dnia 31 marca 1949 r.

- 323 Prof. dr A. Nowakowski: Zmiana własności związków makrocząsteczkowych pod wpływem wiązań typu mostków między cząsteczkami łańcuchowymi.

**Posiedzenie 297**, dnia 7 kwietnia 1949 r.

- 324 Prof. dr W. Leśniński: Studium procesów sulfonowania.

**Posiedzenie 298**, dnia 5 maja 1949 r.

- 325 Prof. dr W. Mozłowski: Problemy związane z ilościowym oznaczaniem białek osocza krwi.



- Posiedzenie 298**, dnia 12 maja 1949 r.  
 326 Inż. W. Z a g r o d z k i: Nowoczesne metody oczyszczania soku buraczanego.
- Posiedzenie 299**, dnia 19 maja 1949 r.  
 327 Inż. A. E k e r k u n s t: O płomieniu.
- Posiedzenie 300**, dnia 2 czerwca 1949 r.  
 328 Dr T. L i p i e c: Wrażenia z pobytu naukowego w Stanach Zjednoczonych.
- Posiedzenie 301**, dnia 9 czerwca 1949 r.  
 329 Prof. E. B e r g e r: Szkło — postępy technologii szkła w bieżącym stuleciu.
- Posiedzenie 302**, dnia 27 października 1949 r., zwołane z okazji Miesiąca Pogłębienia Przyjaźni Polsko(Radzieckiej).  
 330 Prof. St. K i e ł b a s i ń s k i: Chemia i chemicy Związku Radzieckiego.
- Posiedzenie 303**, dnia 10 listopada 1949 r.  
 331 Dr J. M i c h a l s k i: O fosforylacji i polifosforylacji związków organicznych.
- Posiedzenie 304**, dnia 1 grudnia 1949 r.  
 332 Dr St. W i t e k o w a: Kinetyka reakcji między kwasem arsenawym i jodem na granicy faz.

### S p r a w o z d a n i e

#### z działalności Oddziału Pomorskiego P. T. Ch. za rok 1949.

Zarząd Oddziału, wybrany w poprzednim roku, zorganizował 8 zebrań naukowych, na których obok referatów głównych wygłaszano 15-minutowe kroniki naukowe w opracowaniu asystentów Zakładów Chemii. Liczba członków wzrosła w roku 1949 do 70 osób.

#### **Posiedzenie 15.**

- 15 Prof. dr E. P i s c h i n g e r: Przemysł sodowy w Polsce.

#### **Posiedzenie 16.**

- 16 Dr K r u p o w i c z J a n: Chemizm wirusów.

#### **Posiedzenie 17.**

- 17 Inż. A D o b r o w o l s k i: Produkcja farb graficznych.

#### **Posiedzenie 18.**

- 18 Prof. dr S. Z a g r o d z k i: Drożdże pastewne.

#### **Posiedzenie 19.**

- 19 Inż. L. S c h m i d t: Fermentacja ciągła.

#### **Posiedzenie 20.**

- 20 Prof. dr S. Z a g r o d z k i: Nowe sposoby oczyszczania soku buraczanego.

#### **Posiedzenie 21.**

- 21 Dr Z. T o m a s z e w i c z: Antybiotyki.

**Posiedzenie 22.** W dniu 28 października 1949 r. z okazji Miesiąca Pogłębienia Przyjaźni Polsko-Radzieckiej odbyło się Walne Zgromadzenie Oddziału, na którym prof. dr E. P i s c h i n g e r wygłosił odczyt pt. „Współpraca przemysłowa polsko-radziecka“.

W drugiej części zebrania wybrano Zarząd Oddziału na rok 1950 w składzie: przewodniczący — prof. dr A. B a s i ń s k i; wiceprzewodniczący — dr Z. C z e r w i ń s k i i dr R. S c h i l l a k; sekretarz — A. M a t a w o w s k i; skarbnik — dyr. K. K o c h l e r, członek Zarządu — dr A. U l i ń s k a.

## S p r a w o z d a n i e

## z działalności Oddziału Poznańskiego P. T. Ch. za rok 1949.

W okresie sprawozdawczym zwołano 9 zebrań naukowych i 2 zebrania Zarządu Oddziału liczy 96 członków.

**Posiedzenie 160.**

233 Prof. dr W. Kuczyński: Mechanizm procesu utleniania węgla.

**Posiedzenie 161.**

234 Mgr. R. Schillak: Substancje pektynowe.

**Posiedzenie 162.**

235 Prof. dr Z. Wojciechowski: Obrona pokoju.

**Posiedzenie 163.**

236 Prof. dr S. Szczeniowski: Zastosowanie podczerwieni w praktyce.

**Posiedzenie 164.**

237 Prof. dr W. Świątowska: Zjawiska w obszarze krytycznym cieczy.

**Posiedzenie 165.**

238 Prof. dr J. Janicki: Zastosowanie izotopów w biochemii i medycynie.

**Posiedzenie 166**, zwołane z okazji Mies. Pogłębienia Przyjaźni Polsko-Radzieckiej

239 Prof. dr J. Suszko: Chemia organiczna w ZSRR.

**Posiedzenie 167.**

240 Dr A. Świnarski: Jednoczesna produkcja kwasu siarkowego i azotowego metodą Kachkaroffa — Matignon.

**Posiedzenie 168.**

241 Prof. dr A. Krause: Imponujące liczby.

Nowy Zarząd Oddziału na rok 1950 ukonstytuował się w składzie następującym: przewodniczący — prof. dr W. Kuczyński, wiceprzewodniczący — prof. dr A. Lewandowski i mgr Ferchmin, sekretarz — mgr J. Gilewicz, skarbnik — dr Fr. Krochmal, członkowie: prof. dr A. Krause, prof. dr J. Suszko, prof. dr St. Glixelli, prof. dr Fr. Adamanis, mgr. T. Kosiński.

## S p r a w o z d a n i e

## z działalności Oddziału Śląsko - Dąbrowskiego P. T. Ch. za rok 1949.

Dnia 15 stycznia 1949 r. odbyło się Walne Zgromadzenie organizacyjne Oddziału w Gliwicach na którym wybrano Zarząd Oddziału w składzie: przewodniczący — prof. dr W. Jakób, wiceprzewodniczący — prof. dr M. Śmiałowski, sekretarz — inż. Cz. Troszkiewicz, skarbnik — inż. J. Szafnicki, członkowie — inż. E. Błasiak i prof. dr S. Pawlikowski. Na tym zebraniu prof. dr St. Bretsznajder wygłosił referat: „O katalizie i pewnych reakcjach ciał stałych“.

W chwili powstawania Oddział liczył 40 członków, w końcu roku sprawozdawczego liczba ta wzrosła do 44.

Oddział rozpoczął działalność w końcu kwietnia 1949 r., po zatwierdzeniu przez władze administracyjne. W dniu 4 listopada 1949 r. odbyło się zebranie zorganizowane z okazji Miesiąca Pogłębienia Przyjaźni Polsko-Radzieckiej, na którym inż. T. Żak wygłosił referat: „Postępy w badaniach związków sprzężonych w ZSRR“.

## S p r a w o z d a n i e

z działalności Oddziału Wrocławskiego P. T. Ch. za rok 1949.

Walne Zgromadzenie Oddziału w dn. 31 stycznia 1949 r. wybrało zarząd Oddziału w składzi: przewodniczący — prof. dr E. P ł a ż e k, wiceprzewodniczący — prof. dr Wł. T r z e b i a t o w s k i, sekretarz — dr L. K u c z y Ń s k i, skarbnik — dr M. K o c ó r, członkowie — prof. dr B. B o b r a Ń s k i i prof. dr H. K u c z y Ń s k i. W okresie sprawozdawczym liczba członków wzrosła do 75 osób. Zorganizowano 6 posiedzeń naukowych.

**Posiedzenie 17.**

22 Prof. dr K. G u m i Ń s k i: O zjawiskach występujących na elektrycznych anodach zaporowych.

**Posiedzenie 18.**

23 Dr E. T a s z n e r: O niektórych problemach chemii stearydów.

**Posiedzenie 19.**

24 Prof. dr J. W e s o ł o w s k i: O ciekłym helu 2.

25 Dr E. T a s z n e r: Aparat do wykonywania pewnych operacji chemicznych.

**Posiedzenie 20** zwołane z okazji Mies. Pogłębienia Przyjaźni Polsko-Radzieckiej.

26 Prof. dr K. G r i m i Ń s k i: Postępy chemii fizycznej w Związku Radzieckim.

**Posiedzenie 21.**

27 Dr W. K a m e n i o b r o d z k i: Nowości w aparaturze gorzelniczej.

**Posiedzenie 22.**

28 Dr Z. S k r o w a c z e w s k a: Nowa metoda sulfonowania amin aromatycznych.

W dniu 16 stycznia 1950 r. odbyło się Walne Zgromadzenie Oddziału „na którym wyłoniono nowy Zarząd na rok 1950 w składzi: przewodniczący — prof. D. S m o l e Ń s k i, wiceprzewodniczący — prof. dr H. K u c z y Ń s k i, skarbnik — dr S t. M a y e r, członkowie — prof. dr B. B o b r a Ń s k i i dr Z. S k r o w a c z e w s k a.

## S p r a w o z d a n i e

z działalności Komisji Chemii Nieorganicznej Polskiego Towarzystwa Chemicznego za rok 1949.

Ukonstytuowanie się Komisji miało miejsce na zebraniu profesorów i docentów wykładających chemię nieorganiczną i chemię ogólną na wyższych uczelniach. Zebranie zostało zwołane przez prezesa P.T.Ch., prof. J. Suszkę i odbyło się dnia 28 czerwca 1949 r. w Poznaniu, w Zakładzie Chemii Nieorganicznej U. P. Na zebraniu tym wybrano na przewodniczącego stałej komisji nieorganicznej prof. A. Krausego. Następnie dyskutowane były sprawy związane z nauczaniem chemii nieorganicznej na wyższych uczelniach, specjalnie w odniesieniu do nowego trzyletniego programu studiów chemii na uniwersytetach. W wyniku dyskusji wybrana została specjalna komisja w osobach profesorów: Jakóba, Kemuli, Krausego i Trzebiatowskiego w celu opracowania programów wykładów chemii nieorganicznej i ćwiczeń z analizy jakościowej i ilościowej w ramach trzyletniego studium chemii na uniwersytetach. Na podstawie zebranych materiałów, dostarczonych przez członków specjalnej komisji, prof. Krause opracował odpowiednie projekty, które przedyskutowano szczegółowo na oddzielnym posiedzeniu komisji specjalnej, zwołanym przez przewodniczącego do Warszawy. Posiedzenie to odbyło się dn. 20 września 1949 r. w Zakładzie Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Warszawskiego. Projekty ćwiczeń z analizy jakościowej i ilościowej przyjęto na tym posiedzeniu z poprawkami. Co się zaś tyczy programu

wykładów chemii nieorganicznej, to uważano za wskazane bardziej szczegółowe jego ujęcie, powierzając nowe opracowanie programu prof. Kemuli. Prof. Kemula doreczył program ten w nowej redakcji wszystkim członkom komisji specjalnej dnia 18 października 1949 r. Wszystkie opracowane programy przewodniczący Komisji przesłał prezesowi P. T. Ch., prof. Suszce, który skierował je do Ministerstwa Oświaty.

### S p r a w o z d a n i e

#### z działalności Komisji Chemii Organicznej Polskiego Towarzystwa Chemicznego

W roku 1949 Komisja odbyła dwa posiedzenia: dnia 18 lutego oraz 22 grudnia.

Na pierwszym z wymienionych zebrań zajęto się następującymi sprawami: nauczania, nauki i słownictwa. Uchwalono wniosek o ujednostajnieniu podstawowych wykładów chemii organicznej: powinny one być oparte na zasadach teorii strukturalnej związków organicznych z uwzględnieniem nowszych oświeleń teoretycznych. W sprawie ćwiczeń zebrani uznali konieczność wprowadzenia analizy jakościowej do programu kształcenia chemików.

W sprawie nauki podkreślono konieczność prowadzenia przez poszczególne zakłady prac badawczych w zakresie ich zainteresowań, inicjowanych przez kierowników zakładów.

Wybrano:

- 1) Prezydium w składzie prof. prof.: L a m p e, A c h m a t o w i c z, J e r z m a n o w s k a.
- 2) trzy komisje, a mianowicie do spraw:
  - a) nauczania: prof. S u s z k o i prof. U r b a ń s k i.
  - b) nauki: prof. A c h m a t o w i c z i doc. M a c i e r e w i c z.
  - c) słownictwa: prof. P o l a c z k o w a i prof. M o s z e w.

Sprawę słownictwa przekazano Komisji.

Drugie posiedzenie Komisji Chemii Organicznej z dnia 22. XII, w którym uczestniczyło 13 osób, zajęto się omówieniem wyniku dwóch ankiet, rozesłanych do członków przed wakacjami, a mianowicie: „O zamiarze zorganizowania zespołowej pracy“ oraz „O wydawnictwach chemicznych“. Na podstawie odpowiedzi, nadesłanych w sprawie pierwszego zagadnienia, a także przeprowadzonej na posiedzeniu dyskusji należy przyjąć wniosek, że większość zebranych członków Komisji uważa współpracę zespołową katedr chemii organicznej za nie celową w chwili obecnej, a to głównie ze względu na stan wielu pracowni, na ich braki organizacyjne. Różnorodna tematyka w jednym nawet zakładzie może wyrzucić korzystny wpływ na kształcenie młodych pracowników naukowych. Wygłaszane były poglądy, że poza celami utylitarnymi zakłady powinny również prowadzić intensywne prace naukowe, obliczone na wykorzystanie w dalszej przyszłości.

Nauka winna nie tylko czerpać tematy z przemysłu ale również je inicjować. Odnosnie pracy zespołowej Komisja zaleca kierownikom zakładów organizowanie prac zespołowych we współpracy z naukami pokrewnymi.

W sprawie wydawnictw chemicznych zebrani wypowiedzieli się pozytywnie co do wielu proponowanych w ankiecie punktów, ujemnie natomiast ustosunkowali się do tłumaczenia książki Karrera, a to ze względu na objętość książki i związane z tym koszty druku.

W sprawie słownictwa Komisja uchwaliła — ze względu na obszerny materiał — powierzenie opracowania słownictwa poszczególnych działów chemii organicznej członkom Komisji. Zebrani upoważnili prof. Suszkę do rozdzielania tematów między członków.

Następnie zebrani wysłuchali sprawozdań z działalności poszczególnych zakładów. Z wielkim zainteresowaniem i korzyścią dla siebie poznali członkowie Komisji dziedzinę badań znacznej większości — bo 11 polskich zakładów chemii organicznej. Poza dodatkowymi wynikami działalności zakładów, budzącymi nadzieję na postępujące polepszenie się powojennej sytuacji chemii organicznej, prawie wszyscy kierownicy podawali do wiadomości zebranych znaczne trudności w zaopatrzeniu pracowni w pomoce naukowe.

### S p r a w o z d a n i e

#### z działalności Komisji Fizykochemicznej Polskiego Towarzystwa Chemicznego

Podkonstytuowaniu się Komisja odbyła dwa posiedzenia: w dniu 7 stycznia 1949 r. i 3 grudnia 1949 r.

Do udziału w Komisji zapisali się wszyscy profesorowie wykładający chemię fizyczną, habilitowani docenci oraz pięciu profesorów wykładających chemię nieorganiczną i dwóch wykładających technologię chemiczną.

Pierwsze posiedzenie odbyło się w dniu 7 stycznia 1949 r.

Obrano prezydium w składzie: Prof. dr Wojciech Świętosławski — przewodniczący oraz prof. dr Wiktor Kemula — sekretarz.

Uchwalono regulamin Komisji oraz powzięto następujące uchwały:

- 1) Należy wydać zbiorowy podręcznik do ćwiczeń z chemii fizycznej. Powołano w tym celu komisję wydawniczą w składzie prof. prof.: Świętosławski, Kemula, Śmiałowski, Basiński i Złotowski.
- 2) Należy utworzyć przy poszczególnych zakładach chemii fizycznej ćwiczenia specjalne dla tych, którzy by przyjeżdżali z innych ośrodków celem zapoznania się z pewnymi dziedzinami techniki pomiarowej.

3) Należy nadesłać do prezydium wykaz prac i tematów, które opracowują poszczególni profesorowie.

4) Należy nadesłać wykaz cennych przyrządów pomiarowych i precyzyjnych, które są w posiadaniu poszczególnych zakładów.

5) Wobec niemożności w czasie najbliższym wydania zbiorowego podręcznika chemii fizycznej należy dążyć do tego, aby przetłumaczony został dobry podręcznik np. z języka rosyjskiego. Wymieniano podręcznik A. Rakowskiego.

Drugie posiedzenie odbyło się dn. 3. XII. 1949 r.

Stwierdzono na nim, że:

1) Punkty 1, 2, 3 i 4 zostały wykonane.

2) Nadesłano 71 ćwiczeń do zbiorowego podręcznika do ćwiczeń z chemii fizycznej, nie nadesłano około 12 ćwiczeń. Stwierdzono, że brakujące opisy ćwiczeń nadesłane będą w terminie dość bliskim. Powołano prof. W. Tomassiego i prof. A. Basińskiego do Komisji przygotowującej materiał do druku. Każda część maszynopisów będzie przejrzana i zaopiniowana przez dwóch profesorów chemii fizycznej. Opinie te przedstawione zostaną Min. Oświaty.

3) Należy zająć się w przyszłości wydaniem podręcznika do czynności laboratoryjnych. Zgodzono się, że może to być tłumaczenie.

4) Przyjęto do wiadomości, że drogą wymiany korespondencji opracowany został program wykładów z chemii fizycznej i przesłano go w terminie przepisowym prof. J. Suszce.

5) Za pomocą korespondencji załatwiono również sprawę ankiety, rozesłanej przez redakcję „Przemysłu Chemicznego“.

6) Omówiono sprawę realizacji planu nauczania chemii fizycznej i podniesienia efektywności pracy studentów. Uchwalono złożyć Ministerstwu Oświaty memoriał obrazujący trudności zrealizowania planu Ministerstwa bez bardzo wydatnego podniesienia liczby asystentów i podniesienia ich poborów. Możliwość pracy asystentów musi być zapewniona. Należy wprowadzić grupę asystentów w pełnym wymiarze godzin, podobnie do asystentów w instytutach badawczych.

Kształcenie i doksztalcanie specjalistów, wydanie niezbędnych podręczników, kształcenie narybku naukowego — są palącymi zadaniami, którymi powinny się zająć wszystkie czynniki z uczelniami akademickimi na czele.

Pomoc Ministerstwa powinna iść również w kierunku odciążenia asystentów od pracy administracyjnej.

Przedłużanie się wykonywania prac badawczych prowadzi do tego, że bardzo często w czasie, gdy praca w Polsce jest jeszcze prowadzona, za granicą już się pojawiają publikacje na ten sam temat. Prace badawcze wykonywane są za granicą za pomocą przyrządów bardziej precyzyjnych, aniżeli stosowane przez badaczy polskich.

Przyjęto, że należy uzupełnić regulamin wzmianką, iż prezydium wybierane jest na trzy lata.



## OD REDAKCJI

**ROCZNIKI CHEMII ZAMIESZCZAJĄ:** 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. Nadesłana praca musi zawierać element nowości naukowej. Prace ogłoszone w językach obcych mogą być drukowane w Rocznikach Chemii, w skróceniu (autoreferaty, referaty). Krótkie komunikaty o objętości nie przekraczającej dwóch stron maszynopisu w postaci listów w Redakcji są zamieszczane w najbliższym numerze. Prace badawcze są honorowane w wysokości 250 zł. za całość, notatki laboratoryjne — 100 zł.

Prace winny być pisane możliwie zwięźle. Praca nie powinna w zasadzie przekraczać 10 stron druku. Redakcja nie ogłasza prac dzielonych na części, które nie obejmują całości kształtu opracowania opisywanego zagadnienia. Praca powinna być poprzedzona bardzo krótkim (nie przekraczającym 6 wierszy maszynopisu) opisem przedmiotu pracy. Do prac należy dołączyć streszczenie (może być szczegółowe) w języku angielskim, rosyjskim, francuskim lub niemieckim, zawierające krótki opis uzyskanych wyników.

Cytowaną literaturę należy podawać na końcu pracy; winna ona zawierać nazwisko autora pracy oraz początkowe litery jego imienia, skrócony tytuł czasopisma, tom oraz początkową stronę pracy, wreszcie rok wydawnictwa w nawiasie, jak np. R o b e r s o n R., J. Chem. Soc. 94, 1241 (1909). Prace cytowane kilkakrotnie winny być podane w przypisach raz jeden, a wszystkie odnośniki do nich posiadać ten sam numer.

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

**RYSUNKI**, możliwie najprostsze, winny być wykonane starannie, czytelnie czarnym tuszem na oddzielnych kartkach białego papieru rysunkowego.

**ODBITEK** Autorzy otrzymują 50 egzemplarzy bezpłatnie, większą liczbę odbitek, odbitki w okładkach — po pokryciu kosztu ich sporządzenia.

**KOREKTE** (druga) prowadzą sami Autorzy, przy czym większe zmiany w pierwotnym tekście rękopisu są niedopuszczalne. Nie zwrócenie korekty autorskiej w ciągu 3 dni traktowane jest jako pozostawienie Redakcji całkowitej swobody.

---

Prace należy nadsyłać pod adresem:

Prof W. Kemula, Warszawa 22, Gmach Chemii, ul. Pasteura 1.



Vol. 24 (1950)  
N 1—0

CONTENTS:

LECTURES

CONFERENCES

1. *Lampe W.*: „Początki Chemii“ par Jędrzej Śniadecki . . . . . 3

OBITUARIES:

MENTIONS NÉCROLOGIQUES

1. *Dorabialska A., Kisielow W.*: Stanisław Pilat et Ewa Neyman-Pilat . . . . . 11  
 2. *Jerzmanowska Z.*: Roman Małachowski . . . . . 24  
 3. *Zawadzki J.*: Marian Świderek . . . . . 43  
 4. *Świdorski J.*: Zdzisław Macierewicz . . . . . 46

PAPERS:

MÉMOIRES:

1. *Mitobędzki T.*: On the formation of hypophosphates . . . . . 48  
 2. *Józefowicz E., Witekowa S., Żubrańska W.*: Solubility of arsenious oxide in aqueous electrolyte solutions . . . . . 64  
 3. *Krause A., Świda A. a. Hermannówna A.*: The benzidine reaction of ferric oxides and hydroxides . . . . . 77  
 4. *Małachowski R. a. Jurkiewicz L.*: The reaction of carbonylcyanide with unsaturated hydrocarbons . . . . . 88  
 5. *Kahl W.*: Researches of the beet-root saponin . . . . . 118  
 6. *Böhm J.*: Nitration of 5, 6 — beznoquinoline . . . . . 128  
 7. *Dzulyńska J.*: The chemical composition of a byproduct appearing during the synthesis of homoterephthalic acid . . . . . 135  
 8. *Macierewicz Z.*: Synthese des Lactons der Mutter-Substanz des natürlichen Jangonins . . . . . 144  
 9. *Macierewicz Z., a. Janiszewska-Brożek S.*: The structure of  $\alpha^2$  — substituted  $\alpha, \gamma$ - pyronones . . . . . 168  
 10. *Basińska H.*: Studies on the stability of silver chloride sol . . . . . 177  
 11. *Basińska H.*: Studies on the stability of silver thiocyanate sol. . . . . 188  
 12. *Błaszowska Z.*: Rapid determination of sodium and potassium in their salt mixtures. Turbidity method . . . . . 193  
 13. *Kirkor T.*: A proposal for the expression of the hardness of water in Polish degrees . . . . . 203  
 14. *Kuczyński W. i Zagórski Z.*: Sorption of benzene on several kinds of activated Alumina . . . . . 211  
 15. *Tomassi W.*: The importance of contact potential between metals for the electromotive force of galvanic cell. . . . . 238

NOTES OF A LABORATORY:

NOTICES:

1. *Czerski L.*: Synthesis of 4-benzylphenanthrene . . . . . 218  
 2. *Taszner E. a. Bromirska-Taszner A.*: An apparatus for different operations in organic chemistry . . . . . 221  
 3. *Małachowski R.*: Some reactions of carbonylcyanide . . . . . 229

- BOOK REVIEW . . . . . 249