



BIBLIOTHECA
UNIV. JAGELL.
CRACOVENSIS

kat. komp

47787

II



47787

II

BADANIA

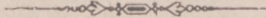
NAD

KWASEM PROPARGYLOWYM

(propiolowym)

podał

Dr. ERNEST BANDROWSKI.



W KRAKOWIE,
W DRUKARNI UNIwersYTETU JAGIELLOŃSKIEGO
pod zarządem Ignacego Stelcła.

1881.

47287
11
)

K 368/XXX/68
namy

Biblioteka Jagiellońska



1003042916

BADANIA

nad kwasem propargylowym (propiolowym)

podał

Dr. Ernest Bandrowski.

I.

W rozprawie p. t. „Kilka słów o propargylenie potasowym $C_3KHO_2 + H_2O$ “¹⁾ opisałem sposób rozkładania się soli C_4KHO_4 w roztworach wodnych, którego jedynym prawie, a ze wszech miar ciekawym, przetworem jest sól potasowa kwasu propargylowego. Piérwszém i najważniejszém zadaniem mojem było otrzymanie jakąkolwiek drogą wolnego kwasu propargylowego. Połączenie to bowiem nie było dotychczas znane, a według dzisiejszych zapatrywań teoretycznych stanowi ono piérwsze ogniwo homolicznego szeregu wzoru ogólnego $C_nH_{2n-4}O_2$, szeregu mało poznanego, jakkolwiek z wielu względów bardzo ciekawego.

Oczywiście byłoby najlepiej wydzielić wolny kwas z czystego propargylanu potasowego. Jednakowoż otrzymanie większych ilości czystego propargylanu jest dość uciąż-

¹⁾ Rozprawy wydz. mat.-przyr. T. VII.

żliwe, nadto kosztowne, gdyż sól ta bardzo łatwo rozpuszcza się w wodzie; przy częstém przekryształizowaniu wiele jój ubywa. Z tego téż powodu obrałem inną metodę, a mianowicie:

Rozczyn obojętny pozostały po rozkładzie soli C_4KHO_4 mieszałem z rozcieńczonym kwasem siarkowym w nadmiarze, a następnie wytrawiałem eterem (niezawierającym wyskoku). Po 24 godzinach zbierałem warstwy eterowe nad stopionym chlorkiem wapniowym, a po osuszeniu odpędzałem eter w łaźni wodnej. W kolbce pozostawała ciecz jasno brunatnego koloru, woni ostrój, mocno kwaśnej, którą następnie destylowałem. Otrzymałem następujące różne części:

I. Do 100° przechodzi przedewszystkiém eter (jeszcze nieodpędzony), jednakowoż około 60° począwszy eter destylujący posiada woń ostrą, bardzo do woni chrzanu zbliżoną. Téj części było najmniej.

II. Od $100\text{--}125^\circ$ przechodzi ciecz przeźroczysta, słabo kwaśna, lżejsza niż woda, w niój rozpuszczalna, woni ostrój chrzanowój.

III. Od 125° ciepłota podnosi się jednostajnie aż do 154° , jednakowoż między 140 a 150° destyluje najwięcej. Przekrop stanowi ciecz bezbarwną, rozpuszczającą się w wodzie, mocno kwaśną, o woni ostrój zbliżonej do woni kwasu octowego. Jestto największa część destylatu.

IV. Około 154° ciecz pozostała w kolbce zaczyna się wkrótce rozkładać. Wywiązują się znaczne ilości gazów, a w końcu wydziela się węgiel gąbczasty. Rozkładu tego można jednakowoż uniknąć przerywając destylację, skoro termometr wskazuje 154° . Pozostałość w kolbce jest ciemnobrunatną, gęstnieje przy oziębieniu a w końcu została się w znacznej części w kryształki bardzo drobne.

W pierwotnej zatem destylacji można rozeznąć trzy różne części:

Część wrzącą od 100—125,

„ „ „ 125—154 i

część krystaliczną pozostałą w kolbce. Każdą z tych części oddzielnie badano.

A) Część wrząca w 100—125°. Wymyło ją kilkakrotnie wodą, resztę nierozpuszczoną zebrano nad chlorkiem wapniowym stopionym, poczem destylowano. W ten sposób wydzieliłem, po kilkakrotnej destylacji, partycję przechodzącą stale w 117—119. Był to czysty propargylan etylowy C_3HO_2 (C_2H_5) (zob. niżej). Niezawodnie zatem wolny kwas propargylowy rozłożył częściowo eter etylowy (wszak użyty eter nie zawierał wysokoku). W ten sposób tylko mógł się utworzyć powyższy ester etylowy.

B) Część wrząca od 125—154°. Rozpuszcza się w każdym stosunku w wodzie. Mimo kilkakrotnej destylacji nie udało mi się oznaczyć stałego punktu wrzenia. Każda nowa destylacja przebiega w jednakowy sposób. Ciecz zaczyna wrzeć około 130°, w ciepłocie 144—150° przechodzi najwięcej, około 154° następuje zawsze rozkład. Przerwijąc wczas destylację, można zapobiedz rozkładowi, natomiast przy oziębieniu nie ma żadnej krystalizacji. Niezawodnie odbywa się częściowy rozkład już znacznie poniżej 154°; ztąd to pochodzi, że nie ma stałego punktu wrzenia, nadto że ciecz z początku bezbarwna przy każdej nowej destylacji mocno brunatnieje.

Nie pozostawało mi, w obec tego zachowania się, nic innego, jak tylko poszczególne części między kilku stopniami przechodzące oddzielnie zbierać i poddawać rozbirowi.

Wyniki analiz są następujące:

I.	0.2623	subst.	w t.	140—144°	dały	0.4843	CO ₂ ,
					„	0.0769	H ₂ O,
II.	0.2313	„	„	144—150	„	0.4843	CO ₂ ,
					„	0.0594	H ₂ O;

III. 0·2615 subst. wrzając w t. 150—154° dały 0·4819 CO₂,
 „ 0·0772 H₂O;

czyli: otrzymano:

I.	II.	III.
(140—144°)	(144—150°)	(150—154°)
C = 51·51,	50·55,	50·36;
H = 2·85,	3·25,	3·24;

przeciętnie wzór C₃H₂O₂ (k. propar.) C₃H₄O₂ (k. akryl.)
 otrzymano: wymaga:

C = 50·81,	C = 51·43,	C = 50·00;
H = 3·11,	H = 2·86,	H = 5·55;

Jeżeli otrzymane liczby z wszelkiem prawdopodobieństwem wskazują, iż badana ciecz była czystym kwasem propargylowym, toż wszystkie własności fizyczne i chemiczne, o których niżej. prawdopodobieństwu temu nadają cechę naukowej pewności.

C) Pozostałość skryształizowana po odpe-dzeniu dwóch poprzednich. Kryształki można z łatwością wydzielić z ługu poksztaltnego za pomocą chloroformu, w którym się nie rozpuszczają. Po kilkakrotném przekryształizowaniu z eteru otrzymałem drobne kryształki białe, łatwo rozpuszczalne w wodzie, wysokoku i eterze. Topią się w + 40°. Zbadałem je ilościowo jako sól ołowio-wą, którą otrzymuje się za dodaniem octanu ołowio-wego do rozczyńców wodnych jako osad złożony z drobnych włóknistych kryształków o połysku jedwabistym.

I. 0·1598 subst. dały	0·1399 PbSO ₄ ;
II. 0·363 „ „	0·1859 CO ₂ , 0·0244 H ₂ O;
III. 0 2715 „ „	0·1391 CO ₂ , 0·0222 H ₂ O,

czyli: otrzymano:

I.	II.	III.
Pb = 59·80	—	—

	I.	II.	III.
C =	—	13·97	13·98
H =	—	0·90	0·94.

Liczby te przypominają sól ołowiową kwasu acetylenodwukarbonowego $C_4 O_4 Pb + H_2 O$, której skład wymaga:

$$Pb = 61·42 \quad C = 14·24 \quad H = 0·62,$$

jakkolwiek zewnętrzna forma badanej soli była różna. Również i wolny kwas krystalizuje się odmiennie, niż kwas acetylenodwukarbonowy; różni się stanowczo temperaturą topienia ($+ 40^\circ$), którą kilkakrotnie oznaczono.

Kwestyi téj nie załatwiłem jeszcze, gdyż miałem za mało badanej substancyi. Późniejsze poszukiwania niewątpliwie rzecz rozjaśnią.

II.

Kwas propargylowy $C_3 H_2 O_2$ i pochodne.

Kwas propargylowy (propiolowy lub acetylenokarbonowy) stanowi ciecz bezbarwną, przezroczystą, zestala się w temp. około $+ 4^\circ$ na cienkie lubo długie słupki, które się topią w $+ 6^\circ$. Wrze zdaje się około 144° , przyczém częściowo się rozkłada. Posiada woń przypominającą bezwodny kwas octowy, jednakowoż bardziej ostrą, piekącą. Rozpuszcza się z łatwością w wodzie, wyskoku, eterze i chloroformie. Na powietrzu żółknieje, w końcu brunatnieje, niezawodnie w skutek utlenienia (jak kwasy szeregu $C_n H_{2n-2} O_2$). W roztworze amonijakalnym azotanu srebrowego sprawia osad krystaliczny; są to lśniące, jedwabiste łuski, nadzwyczaj szybko się rozkładające. Przy ogrzaniu lub silném uderzeniu, osad ten gwałtownie wybucha. Również w roztworze amonijakalnym chlorku miedziawego ($Cu_2 Cl_2$) tworzy kwas propargylowy osad z początku zielony, później brunatny, zawsze jednak bezkształtny, rozkładający się na powietrzu. Przy ogrzaniu silnie wybucha.

Opisane osady: srebrowy i miedziawy wykazują istotę kwasu propargylowego. Należy on do szeregu połączeń pochodnych acetyleny, zawierających co najmniej jedną grupę CH. Wszystkie one dają podobne osady. Jako charakterystyczne znamiona kwasu propargylowego należy przytoczyć zachowanie się jego względem soli rtęciowych, srebrowych i platynowych.

W roztworach soli rtęciowych (HgCl_2) sprawia kwas propargylowy osad biały, który jednakowoż szybko czernieje; po zagotowaniu znajduje się na dnie próbki osad szary rtęci metalicznój. Tak samo działają na sole rtęciowe kwas mrówkowy, chlorek cynawy itp.

W solach srebrowych tworzy się za dodaniem kwasu propargylowego osad biały, który wkrótce żółknieje, a przy słabym ogrzewaniu wydziela się na ścianach próbki srebro metaliczne, jako cienka powłoka zwierciedlająca.

Nareszcie roztwór chlorku platynowego zmieszany z kwasem propargylowym, brunatnieje. Przy ogrzaniu staje się czarnym, a w końcu zbierają się na dnie próbki cząstki gąbczaste, niezawodnie platyny metalicznój.

Działania przytoczone łatwo zrozumieć; wszakżesz nie są bez analogii. Kwas propargylowy utlenia się kosztem soli rtęciowych, srebrowych lub platynowych, skutkiem czego wydzielają się wolne metale.

Propargylan etylowy czyli ester etylowy kwasu propargylowego $\text{C}_3\text{HO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$. Otrzymać go można z łatwością, ogrzewając kwas propargylowy z bezwodnym wyskokiem w obecności 1 części stężonego kwasu siarkowego. Mięszaninę oziębioną wlewa się do zimnej wody; na powierzchni zbiera się ciecz żółtawa woni nadzwyczaj ostrzej, piekającej (zbliżonej do woni chrzanu), którą po przemyciu wodą, węglanem sodowym i wysuszeniu za pomocą stopionego chlorku wapniowego destylowano.

Cała prawie ilość przechodzi w 117—119°.

0.2445 subst. dały 0.5423 CO₂,
 „ 0.1288 H₂O;

czyli otrzymano: wzór C₃HO₂(C₂H₅) wymaga:

C = 60.49, C = 61.21,

H = 5.02, H = 6.12.

Oznaczyłem również gęstość pary metodą Hoffmana:
 Przy następujących danych:

S = 0.0857

V = 104.7

B = 728

H = 533

t = (ciepłota wrzącego ksylołu) = 137.5

t' = („ pokojowa) = 17.5

T = (prężność par rtęci) = 3.00 mm.

otrzymano: wzór C₃HO₂(C₂H₅) wymaga:

D = 3.47 D = 3.39.

Nie ulega wątpliwości, że ciężar drobinowy esteru etylowego wyraża się wzorem C₃HO₂(C₂H₅), a ztąd, że wzór C₃H₂O₂ odpowiada istotnej wielkości drobinowej kwasu propargylowego.

Ester etylowy (propargylan etylowy) C₃HO₂(C₂H₅) stanowi ciecz bezbarwną, której dotychczas nie udało mi się zestalić. Wrze stale w ciepłocie 117—119°; nie rozpuszcza się w wodzie, z łatwością w wysokoku, eterze, chloroformie. Woń posiada przenikliwą, piekącą (przypominającą chrzan). Pochłania brom. W amoniakalnym roztworze azotanu srebrowego sprawia osad biały, krystaliczny, szybko się rozkładający. Z roztworu amoniakalnego chlorku miedziawego wytrąca osad, w wyraźne ośmiościanki skryształizowany, barwy żółto-zielonej, jednakowoż dość szybko ulegający rozkładowi. Osady te wybuchają przy ogrzaniu.

Sole kwasu propargylowego (propargylany) otrzymywałem zobojętniając węglanami roztworu wodny wolnego

kwasu. Sól amonowa, sodowa, wapniowa, strontowa, barowa i cynkowa stanowią ciała drobne krystaliczne, nadzwyczaj łatwo rozpuszczalne w wodzie. Nad kwasem siarkowym wietrzeją, zawierają zatem wodę krystalizacyjną. Przy słabém ogrzaniu lub téż przy dalszém pozostawianiu na powietrzu rozkładają się. Z powodu téj nietrwałości niezawodnie analizy tych soli nie wypadły zgodnie z teorią, zostawiam przeto wiadomość o nich do przyszłej monografii.

Kwas propargylowy w obec wodoru w chwili wywiązania się.

Na rozczyń wodny kwasu propargylowego działałem wodorem in st. nas. (wywiązanym z rtęci sodowej 1%). Po skończoném działaniu destylowano przesączony rozczyń z rozcieńczonym kwasem siarkowym, aż ciecz przechodząca nie oddziaływała kwaśno. Przekrop zobojętniono węglanem barowym, a przesącz odparowano zwolna w łaźni wodnej. Wydzieliły się duże, dobrze wykształcone kryształy, których analiza wykazała, co następuje:

I. 1·0042 subst. utraciły przy 110° 0·0588 H₂O,

II. 0·3636 „ osuszonej na powietrzu dały 0·282 BaSO₄,

III. 0·2794 „ „ w 110° dały 0·2320 BaSO₄,

czyli otrzymano: wzór (C₃H₅O₂)₂ Ba + H₂O wymaga:

I. II.

H₂O = 5·85,

H₂O = 5·98,

Ba — 45·59,

Ba = 45·15.

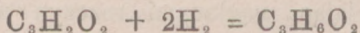
III.

wzór (C₃H₅O₂)₂ Ba wymaga:

Ba = 49·10,

Ba = 48·43.

A więc kryształy badane były czystym propionianem barowym; czyli, kwas propargylowy przechodzi także działaniem wodoru in st. nas. na kwas propionowy, w ślad wzoru:



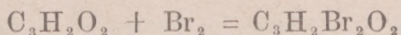
kwas propargylowy,

kwas propionowy.

Działanie bromu na kwas propargylowy.

Kwas propargylowy wolny pochłania brom nadzwyczaj szybko; roztwór czerwony w jednej chwili się odbarwia, przyczem mocno się ogrzewa, niekiedy aż do wrzenia; równocześnie wywiązują się znaczne ilości bromowodu. Po skończonem działaniu powstaje ciecz gęsta, oleista, bezbarwna, trudno rozpuszczalna w wodzie zimnej, łatwo w gorącej; z roztworu tego wydziela się przy oziębieniu napowrót jako ciecz oleista, cięższa niż woda; nie zestala się w 0°, około 180° zaczyna destylować, jednakowoż w znacznej części rozkłada się; wywiązuje się dużo gazów, mianowicie bromowodu i bromu obok pary wodnej, a równocześnie przechodzi ciecz bezbarwna, która zwolna zestala się w piękne kryształy kwasu dwubromoakrylowego. Nareszcie należy dodać, iż pierwotna ciecz oleista ulega rozkładowi, skoro dłuższy czas pozostaje na powietrzu. Na ścianach bowiem (otwartego) naczynia pojawia się nadzwyczaj lekki, pulchny nalot, złożony z drobnutkich kryształków, które się topią już około + 30°; równocześnie ciecz pozostała brunatnieje. Analizy pierwotnej cieczy, jako też wspomnianego nalotu nie dały zgodnych rezultatów.

Z danych tych wnoszę, iż na wolny kwas propargylowy działa brom nadzwyczaj energicznie. Obok kwasu dwubromoakrylowego, jako prawidłowego przetworu, powstającego w ślad wzoru:



tworzą się inne, bardziej złożone.

Natomiast można działanie ujednostajnić, gdy brom zagęszczamy w roztworach wodnych kwasu propargylowego. Reakcja przebiega daleko wolniej, nie wydziela się wcale (lub tylko w nieznacznych ilościach) bromowódór; na dnie naczynia zbiera się ciecz oleista, która przy odparowaniu wody i następnem oziębieniu zestala się

w piękne kryształki. Po jednorazowym przekrystalizowaniu z eteru oznaczono w nich węgiel i wód.

0·2158 subst. dały 0·1214 CO₂,

„ 0·0200 H₂O;

czyli otrzymano: wzór C₃H₂Br₂O₂ wymaga:

C = 15·34,

C = 15·65,

H = 1·02,

H = 0·87.

Kryształy te topią się w 85—86° i w ogóle posiadają wszystkie własności kwasu dwubromoakrylowego¹⁾.

Kwas chlorakrylowy C₃H₃ClO₂.

Kwas propargylowy rozpuszcza się w dymiącym kwasie solnym. Po pewnym czasie wydzielają się kryształy pod postacią łusek o zapachu tłustawym, który utracają po jednorazowym przekrystalizowaniu. Topią się w 84°; ulatniają się zwolna na powietrzu.

0·154 subst. dały 0·1903 CO₂,

0·0392 H₂O,

czyli otrzymano: wzór C₃H₃ClO₂ wymaga:

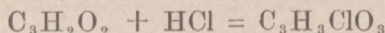
C = 33·60,

C = 33·80,

H = 2·82,

H = 2·82.

Utworzył się zatem w ślad wzoru:



kwas chloroakrylowy otrzymany przez Wallacha²⁾ z chloralidu.

Kwas bromoakrylowy C₃H₃BrO₂.

Tworzy się działaniem kwasu bromowodowego w ten sam sposób, co kwas chloroakrylowy. Są to białe kryształki (słupki) rozpuszczalne w wyskoku, wodzie i eterze. Topiły się w ciepł. + 53°.

0·199 subst. dały 0·1730 CO₂,

0·0338 H₂O,

¹⁾ *Ann. d. Ch. u. Ph. Bd. 195, 70.*

²⁾ „ „ „ „ „ „ 193, 28.

otrzymano: wzór $C_3H_3BrO_2$ wymaga:

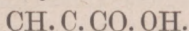
C = 23·70, C = 23·80,

H = 1·89, H = 1·99.

Sądząc po własnościach był to kwas bromoakrylowy ¹⁾ WALLACHA. Jednakowoż kwas WALLACHA topi się w + 115—116°; mój kwas zaś w + 53°; nie rozkłada się na powietrzu, nie był zatem kwasem bromoakrylowym TALLENSA ²⁾.

Różnicę tę wyjaśnia późniejsze badania.

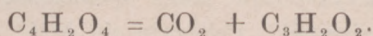
Zachowanie się kwasu propargylowego w obec wodoru, bromu i kwasów HR wykazuje dowodnie, iż przysłużyła mu wzór rozwinięty:



że jest w istocie pierwszym ogniwem homologicznego szeregu $C_nH_{2n}HO_2$. Po nim następuje kwas tetrolowy $C_4H_4O_2$ itd.

III.

W rozprawie, przytoczonej na początku niniejszej, wykazałem, że wolny kwas acetylenodwukarbonowy rozkłada się przeważnie w ślad wzoru:



Oznaczałem ilościowo bezwodnik węglowy wywiązujący się przy rozkładzie soli kwaśnej potasowej C_4KHO_4 ; liczby otrzymane są następujące:

0·534 subst. wywiązały 0·1599 CO_2 = 28·05 %,

1·053 „ „ 0·2870 „ = 27·25 „ ,

0·750 „ „ 0·2055 „ = 27·40 „ ,

czyli przeciętnie wywiązuje

jedna drobina C_4KHO_4 27·56% CO_2 ;

podczas gdy równanie

$C_4KHO_4 = C_3KHO_2 + CO_2$ wymaga 28·95% CO_2 .

¹⁾ *Ann. d. Ch. u. Ph.* 193, 57.

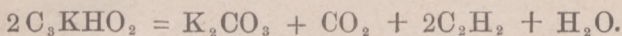
²⁾ „ „ „ „ „ 171, 333.

Widocznie zatem sól potasowa C_4KHO_4 rozkłada się w ten sam sposób, co i wolny kwas $C_4H_2O_4$; w obu jednak przypadkach otrzymałem dla bezwodnika węglowego liczby tylko zbliżone do teorii, w obu brakują do teorii mniej więcej 2 jednostki procentowe. Niedostateczność ta musi mieć swoją przyczynę, musi być oznaką pewnego lubo podrzędnego, w obu przypadkach jednakowego działania ubocznego, za czém nareszcie przemawiają niektóre fakta. I tak:

We wspomnianej na początku rozprawie zaznaczyłem: że *a*) z rozkładu kwasu acetylenodwukarbonowego wynika ciecz kwaśna woni octowej (niezawodnie kwas propargylowy) obok małych ilości kryształków grudkowatych topiących się w 154° ; że *b*) z rozczyńców rozkładowych soli C_4KHO_4 wydzielają się najsamprzód kryształy propargylanu potasowego, przy końcu zaś sól potasowa zawierająca mniej węgla a więcej potasu. Obecnie skonstatowałem, że *c*) gaz wydzielający się przy rozkładzie, bądźto wolnego kwasu $C_4H_2O_4$, bądź jego soli potasowej C_4KHO_4 , nie jest tylko bezwodnikiem węglowym; towarzyszy mu jakaś domieszka gazowa woni ostrzej i nieprzyjemnej. Pokazało się dalej, że gaz ten po przemyciu w stężonym potażu żrącym, a więc po odjęciu bezwodnika węglowego, sprawia osad czerwono brunatny w rozczyynie amoniakalnym chlorku miedziawego, zaś osad żółtawy w takimże rozczyynie azotanu srebrowego. Osady te wybuchają przy ogrzaniu lub uderzeniu i całym wejrzaniem przypominały osady, jakie w tych samych warunkach tworzy acetylen. Domieszkę zatem bezwodnika węglowego tworzy acetylen.

W obec tych faktów istnienie działania ubocznego nie ulega wątpliwości, lecz jakie ono jest? Na to pytanie nie mogę na razie odpowiedzieć, podnoszę jednakowoż następujące fakta:

Zauważyłem, że acetylen wywiązuje się przedewszystkiém przy końcu rozkładu; im dłużej ogrzewa się rozczyzn soli potasowój C_4KHO_4 , tém więcej otrzymuje się acetylenu, a rozczyzn staje się coraz bardziej alkalicznym i silnie burzy z kwasami. Doświadczenie wykazało dalej, iż propargylan potasowy rozkłada się przy gotowaniu z wodą; uchodzą znaczne ilości acetylenu i bezwodnika węglowego; w rozczyźnie tworzą się znaczne ilości węglanu potasowego. Rozkład ten możnaby wyrazić wzorem:



Fakta te każą się domyślać, że działanie uboczne jest raczej dalszym ciągiem głównego. Lecz wtedy zapytać należy: *a)* dla czego ilość bezwodnika węglowego wywiązanego nie dochodzi do teoretycznej o 2 jednostki procentowe; *b)* co znaczą grudkowate kryształki topiące się w $+ 154^\circ$, powstałe z kwasu $C_4H_2O_4$ i drobne kryształki białe o p. t. $+ 40^\circ$ otrzymane z kwaśnej soli C_4KHO_4 ?

Na te pytania trzebaby odpowiedzieć na razie przypuszczeniami, które nie miałyby może żadnej wartości, dla tego téż pozostawiam je jako temat do przyszłych poszukiwań.

Kraków — pracownia analityczna instytutu techniczno-przemysłowego, w Lipcu 1881 r.



BOOKKEEPER 2012

