

ARCHIWUM
CHEMJI I FARMACJI

WYDAWANE STARANIEM DZIAŁU CHEMJI
PAŃSTW. ZAKŁ. HIGJENY

TOM III
ZESZYT PIERWSZY

WARSZAWA 1936

ARCHIWUM CHEMJI I FARMACJI

wydawane staraniem

DZIAŁU CHEMJI PAŃSTW. ZAKŁADU HIGJENY

Ukazuje się w zeszytach objętości 4 arkuszy druku (64 strony)

Cztery zeszyty składają się na 1 tom

ADRES REDAKCJI:

Dr. M. Dominikiewicz, Dyrektor Działu Chemji P. Z. H.
Warszawa, Chocimska 24.

Prenumerata za jeden tom zł. 12.—.

Cena zeszytu zł. 3.—

Konto czekowe P. K. O. 20.576

ARCHIVE DE CHIMIE ET DE PHARMACIE

publié par

LE DEPART. DE CHIMIE DE L'INSTITUT D'HIGIENE D'ETAT

Adresse de la Rédaction :

Dr. M. Dominikiewicz, Directeur du Départ. de Chimie,
de l'Inst. d'Hygiène d'Etat, Varsovie, 24 rue Chocimska.

TREŚĆ ZESZYTU Nr 1. SOMMAIRE DU No 1

1. *T. Domański J. Suszko*: O niektórych przekształceniach izozasad chinidynowych. — Über einige Umwandlungen der Isochinidine . . . 1
 2. *T. Domański i J. Suszko*: O nichidynie. — Über Nichidin . . . 12
 3. *A. Rausch i S. Jurkowski*: Analiza wody mineralnej ze Zdroju Jana w Krynicy. — Analyse des Mineralwassers aus der Johannisquelle zu Krynica . . . 20
 4. *M. Dominikiewicz i M. Kijewska*: Na drodze do otrzymania sacharyny podwójnej (O kilku nowych pochodnych m,m₁-dwutolilu). — Auf dem Wege zur Darstellung des doppelten Sacharins (Über einige Derivate des m,m₁-Ditotyls) . . . 27
 5. *P. Kazimierzczak*: Synteza laboratoryjna związków arsenobenzonowych. — Die Laboratoriumssynthese der Arsenobenzolderivate . . 33
 6. *S. Jurkowski i A. Rausch*: Analiza wody mineralnej ze Zdroju Józefa w Krynicy. — Analyse des Mineralwassers aus der Josephsquelle zu Krynica . . . 50
 7. *Adam Sporzyński*: Przyczynek do poznania własności merkaptoli. — Sur la décomposition des mercaptols . . . 59
-

ARCHIWUM CHEMJI I FARMACJI

WYDAWANE STARANIEM DZIAŁU CHEMJI
PAŃSTW. ZAKŁ. HIGJENY

pod redakcją
M. DOMINIKIEWICZA

T O M III

57

Biblioteka Jagiellońska



1003122450

WARSZAWA 1936



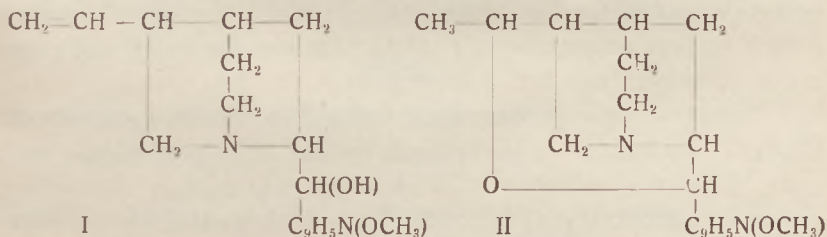
103276

II 4633, a. 37/38

TADEUSZ DOMAŃSKI i JERZY SUSZKO

O niektórych przekształceniach izozasad chinidynowych

Podczas ogrzewania chinidyny (I) ze stężonymi kwasami chlorowcowodorowymi, względnie podczas reakcji tego alkaloidu z kwasem siarkowym, otrzymano trzy izozasady trzeciorzędowe (α -, β - i γ -izochinidynę), jakoteż zasadę drugorzędową (nichidynę)¹. W cząsteczce nichidyny, której budowa dotychczas nie została dokładnie ustalona, stwierdzono obecność grupy wodorotlenowej, podczas gdy wszystkie trzy izozasady zdradzają budowę tlenków (II) i rozpatrywane są przez nas jako izomery przestrzenne.



Nasuwa się teraz pytanie, jakie jest wzajemne pokrewieństwo izozasad pomiędzy sobą, oraz jaki jest stosunek tych zasad do chinidyny i ewentualnie do nichidyny. Niektóre dane, ilustrujące te zagadnienia, wynikają z poprzedniego materiału obserwacyjnego, inne zaś otrzymano jako wyniki badań wznowionych.

¹). A. Konopnicki i J. Suszko, Bull. Acad. Polon. 1929, 340. T. Domański i J. Suszko Bull. Acad. Polon. 1933, 119; 1935, w druku. Recueil. d. trav. chim. Pays-Bas 54, 481 (1935). Archiwum Chem. i Farm. 2, 205 (1935); 3 w druku (1935).

Co do kolejności przemian stereochemicznych już przedtem wysnuwano wnioski, opierając się na zjawisku stopniowego zmniejszania się skręcalności izozasad.

	<i>Chinidyna</i> ¹	<i>Izochinidyna</i> ²			<i>Nichidyna</i>
		α	β	γ	
Temp. topn.	173°	80°	70°	72°	161°
[α] _D	+ 243°	+ 111°	+ 51°	- 10°	+ 171°

Działanie kwasu siarkowego na chinidynę prowadzi do otrzymania β -izochinidyny, podczas gdy kwasy chlorowcowodorowe wytwarzają z alkaloidu macierzystego jedynie pozostałe trzy zasady.

Reakcje kwasu solnego z α - i γ -izochinidyną, przeprowadzone w oddzielnych, równoległych doświadczeniach, pozwoliły ustalić fakty następujące:

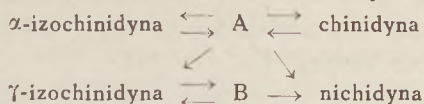
Podczas izomeryzacji α -izochinidyny odzyskuje się część tego alkaloidu zpowrotem, a obok niego w przetworze reakcji występują γ -izochinidyna i nichidyna oraz uderza fakt pojawienia się chinidyny.

Reakcja podobna z γ -izochinidyną prowadzi również do wyodrębniania części alkaloidu wyjściowego, jednakże pozatem powstaje jedynie tylko nichidyna. Pomimo starannych poszukiwań w tym przypadku nie udało nam się stwierdzić ani obecności chinidyny ani też α -izochinidyny.

Spostrzeżenia te nasuwają wniosek o powstawaniu dwóch różnych związków addycyjnych chlorowcowodorowych podczas działania odpowiednich kwasów na zasady (chinidynę, α -izo- i γ -izochinidynę). Rozdzielenie tych związków, jak również ich bliższe określenie, dotychczas nam się nie powiodło. Oznaczamy je narazie literami A i B, przyczem wylania się możliwość, że A jest mieszaniną zasad, natomiast B ciałem jednolitem. Przemiany omawiane obrazuje następujący schemat:

¹). Podana wartość jest zgodna z danymi standardowymi dla skręcalności optycznej alkaloidów kory chinowej (porówn. *P. Rabe*, *Annal.* 373, 85 (1910) i otrzymywano ją stale jako średnią oznaczeń polarymetrycznych chinidyny krystalizowanej z rozc. alkoholu i suszonej na powietrzu. Badacze angielscy podają skręcalność właściwą wyższą, porówn. *A. Cohen*, *Soc.* 1933, 999; *Th. H. Henry i W. Salomon*, *Soc.* 1934, 1924. ²). Temp. topnienia odnoszą się do zasad z zawartością wcdy kryst.

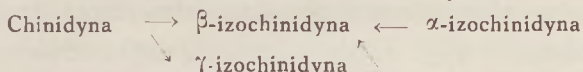
Przekształcenia z kwasem solnym



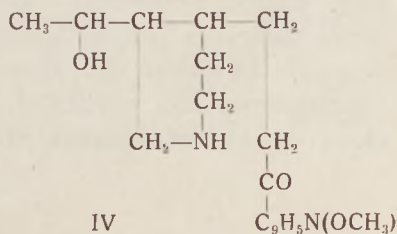
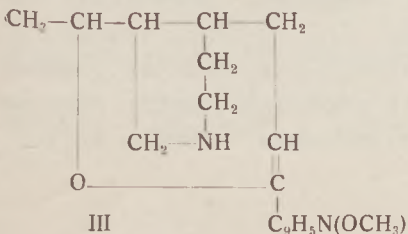
Doświadczenia te przemawiają za blizkiem pokrewieństwem α -izozasady z alkaloidem macierzystym.

Stosunek ten ujawnia się ponadto w reagowaniu zasad z kwasem siarkowym. Zarówno bowiem chinidyna, jak i α - oraz γ -izozasada, pod wpływem 87%-go kwasu siarkowego i temp. 70—80° przechodzą łatwo w β -izochinidynę. Jeżeli natomiast obniżyć stężenie kwasu do ok. 70% oraz temperaturę do 60—70%, wtedy z chinidyny tworzą się poważne ilości γ -izochinidyny (zamiast β -izozasady). Podkreślić należy, że wśród wytworów reakcji tej nie znaleziono ani α -izochinidyny ani nichidyny. Wydaje się zatem prawdopodobne, że w reakcji z kwasem siarkowym α -izochinidyna albo wcale nie powstaje, albo w razie przejściowego wytworzenia się ulega natychmiastowej dalszej izomeryzacji, której wynikiem jest właśnie γ -, względnie β -izochinidyna.

Przekształcenia z kwasem siarkowym



Fakt występowania jedynie β -, względnie γ -izochinidyny w przetworze reakcji chinidyny z kwasem siarkowym zdaje się świadczyć o bliższem wzajemnem powinowactwie tych dwu zasad, które tem samem w budowie swej oddalają się od chinidyny i α -izochinidyny. Wnioski oparte na tych przemianach harmonizują zatem z omawianemi wyżej danemi optycznemi zasad chinidynowych oraz z wnioskami, jakie wysnuwaliśmy z reakcyj z kwasami chlorowcowodorowemi. Dalsze dane zawdzięczamy przeprowadzeniu z zasadami tlenkowemi przemian chinicynowych (III), względnie toksynowych (IV).



Związki te, powstałe przez rozszczepienie układu chinuklidowego, tworzą, jak podaliśmy już poprzednio, również trzy odrębne od siebie szeregi (α -, β - i γ -).

Z β -izochinidyny otrzymano jedynie odpowiadającą jej β -izochinicynę, i pomimo stosowania rozmaitych metod, dalsza hydroliza tego związku nie powiodła się.

α -Izochinidyna pod wpływem rozcieńczonego kwasu fosforowego ulega przemianie w toksynę. Stapianie jej kwaśnego winianu prowadzi do otrzymania α -izochinicyny, natomiast rozmaite próby stapiania jej kwaśnego siarczanu w wyniku swoim dawały zawsze niezmienną zasadę wyjściową.

Zupełnie odmiennie zachowuje się γ -izochinidyna. Wynikiem stopienia jej winianu kwaśnego jest γ -izochinicyna. Stopienie siarczanu kwaśnego prowadzi również do rozszczepienia układu chinuklidynowego, przyczem powstaje jednak nieoczekiwanie β -izochinicyna w miejsce odpowiedniej γ -izopochodnej. Tę właśnie β -izochinicynę, tym razem obok towarzyszącej jej γ -izochinicyny, udało się wyodrębnić również w toku działania 5%-go kwasu octowego na γ -izozasadę. Natomiast kwas octowy mocniejszy powoduje już całkowite rozszczepienie układu γ -izozasady z wytworzeniem γ -oksydwuhydro-chinotoksyny.

Godnem uwagi wydaje nam się stwierdzenie faktu, że z γ -izochinidyny otrzymać można nie tylko właściwą jej chinicynę, ale pozatem również chinicynę obcą (β -izochinicynę), która w dodatku w pewnych warunkach (stop kwaśnego siarczanu) jest wyłącznym wytworem przekształcenia. Reakcja ta jest ciekawym przypadkiem „przemiany Pasteurowskiej“, w której poza rozszczepieniem wiązania azoto-węglowego zachodzi również zmiana układu przestrzennego, a może nawet dalej sięgające przegrupowanie strukturalne.

Wydawałoby się zatem możliwe, że w stopie siarczanu γ -izochinidyny powstaje najpierw γ -izochinicyna, a ta skolei ulega dalszej przemianie. Takie tłumaczenie omawianego zjawiska nastęrcza jednak trudności. Stwierdziliśmy bowiem, że stopienie kwaśnego siarczanu N-metylo- γ -izochinicyny (zamiast odpowiedniej soli γ -izochinicyny) pozostawia zasadę niezmienną. Fakty te skłaniają nas do przyjęcia wniosku, że pod-

czas stapiania kwaśnego siarczanu γ -izochinidyny następuje, jako przekształcenie pierwotne, izomeryzacja do β -izochinidyny (jak to ma miejsce podczas reakcji ze stężonym kwasem siarkowym), a zasada ta skolei ulega przemianie Pasteurowskiej z towarzyszącym jej rozszczepieniem układu chinuklidynowego. Natomiast bez odpowiedzi pozostaje narazie pytanie, dlaczego w warunkach podobnych α -izochinidyna przeciwstawia się znacznie silniej wszelkim zmianom swego układu.

OPIS DOŚWIADCZEŃ

α -Izochinidyna

Własności α -izochinidyny podano w jednej z publikacji poprzednich. Zasadę otrzymano wówczas jedynie jako połączenie z wodą krystalizacyjną. Odwodnienie jej powiodło nam się później na drodze krystalizacji z suchego acetonu, w którym zasada jest łatwo rozpuszczalna. Topi się wtedy w 130—133° i jest bardzo hygroskopijna. Doświadczenia niżej opisane wykonano z zasadą uwodnioną.

a). Reakcja z kwasem solnym. — Użyto 1 cz wag. α -izochinidyny i 4 cz obj. kwasu solnego (1,19). Temperatura 60—70°. Czas ogrzewania 150 godzin. Skolei następowało: oderwanie chlorowodoru zapomocą ługu alkoholowego, odpedzenie alkoholu, przeprowadzenie wydzielonej mieszaniny zasad w jodowodorki, oddzielenie części krystalicznej jodowodorków i rozpoznanie jej jako soli chinidyny. Zasady z jodowodorków oleistych przeprowadzono w winian kwaśny, a ługi po nim przerobiono na kwaśny szczawian nichidyny. Z frakcji winianowej otrzymano po kolei najpierw chlorowoderek α -izochinidyny, a następnie wydzielono kwaśny azotan γ -izochinidyny. W sumie stwierdzono obecność: chinidyny, nichidyny, jak również α -i γ -izochinidyny. Bliższe szczegóły, dotyczące rozdzielania, oczyszczania oraz rozpoznania poszczególnych składników można odnaleźć w pracach poprzednich.

b). Stapianie winianu kwaśnego. — Wykonano w sposób podany już poprzednio. Wynik: α -izochinicyna.

c). Stapianie siarczanu kwaśnego. — Kwaśny siarczan α -izochinidyny topiono przez trzy godziny w temp.

120—140°, mieszając często. Przerobiono w zwykły sposób i otrzymano jedynie niezmienioną zasadę. Dlaczego w doświadczeniach poprzednich znaleziono α -izochininy, i czy dane te nie są oparte na obserwacjach błędnych, należałoby jeszcze zbadać bliżej. Możliwym jest, że wynik zależy od zawartości wody w użytej soli. Podobny przypadek spotykamy u β -izocynchoniny, która wykazuje dość dużą odporność przy stapianiu jej siarczanu kwaśnego, i którą z trudem przeprowadzić można w β -izocynchonicynę¹.

d). Reakcja z kwasem fosforowym. — Ogrzewanie α -izochinidyny z 20-krotną ilością 20%-go kwasu fosforowego przez 70 godzin do 100° w atmosferze dwutlenku węgla. Jedynym produktem przekształcenia zidentyfikowanym jest α -oksydwyhydro-chinotoksyna.

e). Reakcja z kwasem siarkowym. — Działanie kwasu siarkowego na α -izochinidynę według metody opracowanej przez A. Konopnickiego i J. Suszkę wytwarza β -izochinidynę.

γ -Izochinidyna

a). Reakcja z kwasem solnym. — 1 cz. wag. γ -izochinidyny i 4 cz. obj. stęż. kwasu solnego (c. wł. 1,19) ogrzewano przez 150 godzin do 60—70°. Przetwór reakcji gotowano przez 25 godzin z ługiem alkoholowym, następnie odpędzono alkohol z parą wodną i wreszcie mieszaninę zasad stopiono kilkakrotnie pod wodą. Otrzymane z niej jodowodorki rozpuszczały się łatwo w wodzie gorącej. W miarę oziębienia z roztworu tego wydzielały się igły o temp. topn. 160—180°, które rozpoznano jako sól γ -izochinidyny. Nie zauważono przytem jodowodorku trudno rozpuszczalnego w wodzie gorącej, z czego wnosić należy, że chinidyna w reakcji tej nie powstaje. O nieobecności chinidyny świadczyć może również duża łatwość krystalizowania jodowodorku γ -izochinidyny; stwierdzono bowiem wielokrotnem doświadczeniem, że nawet małe zanieczyszczenia chinidyną utrudniają niepomiernie krystalizację jodowodorku γ -izochinidyny, opadającego wtedy uparcie w postaci oleju.

¹). A. Konopnicki, R. Ludwickówna i J. Suszko, Roczn. Chem. 13, 364 (1933) porówn. też sprzeczne z sobą dane O. Hesse'go, A. 260, 219 (1890) i Z. H. Skraup'a, Monatsh. f. Ch. 21, 512 (1900).

Z ługów macierzystych zasadę przeprowadzono w winian kwaśny, przyczem otrzymano małą wydajność tej soli o temp. topn. 159° (z rozkł.). Z ługów po winianie wydzielono ponownie zasadę, która z łatwością dała krystaliczny szczawian kwaśny o temp. topn. 197° (z rozkł.). Związek ten okazał się solą nichinidyny (w stanie czystym topi się w $206\text{--}207^{\circ}$).

O nieobecności α -izochinidyny przekonano się w następujący sposób: jodowoderek oczyszczano przez krystalizację frakcjonowaną tak długo, dopóki sól nie wykazywała stałych fizycznych, ściśle odpowiadających γ -izochinidynie. Z połączonych ługów pokrystalicznych wydzielono zasadę i zalano ją rozc. kwasem azotowym. Natychmiast wypadł azotan kwaśny γ -izochinidyny w igłach o temp. topn. 186° (sól czysta topi się w 196°), co, jak wiadomo, następuje tylko w razie nieobecności innych zasad.

Tak samo winian kwaśny, temp. topn. 159° , jak również i ługi po kwaśnym szczawianie nichidyny — nie zawierają α -izochinidyny. W obydwóch bowiem przypadkach z zasad wydzielonych otrzymano natychmiast azotan kwaśny, charakterystyczny dla γ -izochinidyny.

b). *Stapianie winianu kwaśnego.* — Wykonano z γ -izochinidyną przy 120° według metod uprzednio podanych i otrzymano wyłącznie γ -izochinidynę.

c). *Stapianie siarczanu kwaśnego.* — Kwaśny siarczan γ -izochinidyny otrzymano z alkoholowego roztworu zasady i kwasu siarkowego, po dodaniu małej ilości eteru. Wysuszoną sól ogrzewano przez 3 godziny do $120\text{--}140^{\circ}$ pod ciśnieniem 30 mm. Stop rozpuszczono na gorąco w małej ilości wody. Po dwóch dniach wypadła sól krystaliczna (siarczan kwaśny) o temp. topn. $90\text{--}100^{\circ}$.

Przeróbka roztworu. — Wydzielona zasada dała z kwasem azotowym azotan kwaśny o temp. topn. 186° , który już po pierwszej krystalizacji wykazał właściwą temp. topnienia soli czystej. Po rozłożeniu tej soli zapomocą amonjaku otrzymano charakterystyczne igły γ -izochinidyny (zasada wyjściowa niezmieniona).

Przeróbka krystalicznego siarczanu kwaśnego. — Zasada wydzielona z tej soli dała również krystaliczny azotan kwaśny, jednakże sól ta nie jest identyczna z azotanem omawianym poprzednio, pomimo niewielkiej różnicy w temp. topnienia. Wydzielona z soli zasada jest oleista i w odróżnieniu od γ -izochinidyny nie wykazuje żadnej tendencji do krystalizacji. Zasadę tę rozpuszczono w równoważnej ilości kwasu solnego i potraktowano roztworem wodnym jodku potasowego. Wydzielił się dobrze krystalizujący się jodowodorek o temp. topn. 183—184°, który rozpoznano jako sól β -izochinicyny.

Z połączonych ługów macierzystych po obydwu kwaśnych azotanach wydzielono zasady oleiste, rozpuszczono je w eterze i wstrząsano z nadmiarem jodku metylowego w obecności 15₀-go ługu. Wydzielił się osad smolisty, którego dalej nie badano. Natomiast roztwór eterowy odsączono, eter odpędzono i otrzymano pozostałość zrazu oleistą, która następnie szybko zakrzepła. Krystalizacja z rozc. alkoholu dała laski o temp. topn. 105°, nie różniące się we własnościach swych od N-metylo- β -izochinicyny. Na drodze metylowania uzyskano zatem potwierdzenie spostrzeżenia, że β -izochinicyna powstaje podczas stopienia kwaśnego siarczanu γ -izochinidyny.

d). Reakcja z kwasem octowym. — 1 cz. wag. γ -izochinidyny ogrzewano z 8-krotną ilością kwasu octowego 5₀-go przez 30 godzin do 100°. Z roztworu zalkalizowanego wyciągnięto zasadę eterem, odpędzono rozpuszczalnik i otrzymano olej, który z kwasem dwuazobenzenosulfonowym i ługiem badano na obecność toksyny. Wynik reakcji barwnej świadczy wprawdzie o obecności toksyny, jednakowoż powstaje ona w ilości nikłej, co stwierdzono w trakcie niżej opisanego przetwarzania przetworu. Z oleju otrzymano jodowodorek: igły trudno rozpuszczalne w wodzie, temp. topn. 183—184° (z rozkł.). Sól wykazywała wszystkie własności jodowodoru β -izochinicyny. Zasada otrzymana z soli tej okazała się, zgodnie z przewidywaniem, oleistą i dała krystaliczny azotan kwaśny, który posiadał własności odrębne od cech kwaśnego azotanu γ -izochinidyny. Obserwacje te dowodzą obecności β -izochinicyny.

Ługi macierzyste po jodoworku przerobiono na zasadę, rozpuszczono ją w eterze i metylowano, wstrząsając roztwór ten z jodkiem metylu i ługiem. Po odpędzeniu eteru pozostała nieznaczna ilość masy oleistej, której rozpoznanie nie powiodło się. Wynik dodatni osiągnięto natomiast przy badaniu żółtego, grudkowego osadu, który wydzielił się z roztworu eterowego podczas metylowania. Substancja topiła się w 80—100°, a rozkładała w 204°; oznaczenie skręcalności w roztworze alkoholowym wykazało:

$$[\alpha]_D^{20} = -9^{\circ}, (c = 1, l = 1, \alpha = -0,09^{\circ})$$

Przytoczone dane zgadzają się dobrze z cechami metylodjodu N-metylo- γ -izochinicyny. Stwierdzenie tego faktu przyjmujemy jako dowód, że rozszczepienie γ -izochinidyny pod wpływem 5%-go kwasu octowego prowadzi do wytwarzania się γ -izochinicyny (obok β -izochinicyny).

W doświadczeniach analogicznych, przeprowadzonych z 15-, 20-, względnie 25%-owym kwasem octowym, powstała wyłącznie γ -oksydwyhydro-chinotoksyna. W zgodzie z poprzednimi wynikami można przyjąć, że γ -izochinicyna jest produktem przejściowym tych reakcyj. Wbrew naszym oczekiwaniom nie udało się natomiast w tych przypadkach wyodrębnić z wytworu reakcji jodowodorku β -izochinicyny.

N-metylo- γ -izochinicyna

a). Stopienie siarczanu kwaśnego.— Użyto oleistej N-metylo- γ -izochinicyny, której kwaśny azotan topił się z rozkł. w 155°. Z alkoholowego roztworu zasady i kwasu siarkowego otrzymano po dodaniu eteru oleisty, kwaśny siarczan. Po przemyciu suchym eterem trzymano sól przez 3 godziny w temperaturze 100—120°. Zasadę wydzieloną ze stopu zadano rozc. kwasem azotowym i otrzymano natychmiast sól identyczną z kwaśnym azotanem materiału wyjściowego.

b). Reakcja z kwasem octowym. — N-metylo- γ -izochinicynę ogrzewano przez 9 godzin z 8-krotną ilością 5%-go kwasu octowego do 100° w atmosferze dwutlenku węgla. Wydzielono zasadę (olej), która wykazywała reakcję toksyno-

wą, a prócz tego tworzyła kwaśny azotan (żółte igły, temp. topn. 152° z rozkł.).

Wniosek: N-metylo- γ -izochinicyna nie ulega przemianom przestrzennym, natomiast doznaje częściowego rozszczepienia z wytworzeniem toksyny.

C h i n i d y n a

a). Reakcja z kwasem solnym.—Przemiana ta była zbadana przez nas już poprzednio. Jako określone przetwory reakcji występują: α -, i γ -izochinidyna, nadto nichidyna.

b). Reakcja z kwasem siarkowym (c. wł. 1,80).—Prowadzi ona, jak wykazano z A. Konopnickim (l. c.), do β -izochinidyny. Przebieg jej jest poniekąd ilościowy, bowiem w określonych warunkach wśród przetworów reakcji nie można już wykazać chinidyny. Przytem powstają jednak również substancje rozpuszczalne w wodzie, prawdopodobnie estry kwasu siarkowego.

c). Reakcja z kwasem siarkowym słabszym (współpracownica: A. Evert-Krzemieniewska). — W mieszaninie reakcyjnej stwierdzono obecność γ -izochinidyny. Najkorzystniejszą okazała się następująca metoda pracy: chinidynę ogrzewa się z 3-krotną objętością kwasu siarkowego (c. wł. 1,15) przez 20 godzin do 60—70°. Przetwór rozcieńcza się wodą, zadaje ługiem, a wydzielone zasady stapia kilkakrotnie pod wodą (wodę zlewa się ze stopu i używa czystej do stopu następnego) i na drodze otrzymania jodowodorków wyosabnia się niezmienioną chinidynę. Zabieg ten jest zmuśny; oddzielenie resztek krystalizującego jodowodorku chinidyny wymaga kilku dni. Do dalszej przeróbki bierze się jedynie tę część jodowodorków, która uparcie przeciwstawia się wszelkim próbom krystalizacji i zachowuje swój charakter oleisty. Z tego oleju wydziela się zasadę i zamienia ją na winian kwaśny; sól tę oczyszcza się przez kilkakrotną krystalizację i z niej ponownie wydziela zasadę. Zadanie jej kwasem azotowym prowadzi do otrzymania masy galaretowatej, która po kilku dniach zamienia się w kryształy (igły kwaśnego azotanu γ -izochinidyny). Przy starannem opracowywaniu otrzymuje się sól tę w ilości ok. $\frac{1}{5}$ części w stosunku do użytej zasady wyjściowej.

Obniżanie temperatury cofa szybko wydajność γ -izochinidyny. Również podwyższenie temperatury lub większe stężenie kwasów wpływa ujemnie na proces tworzenia się γ -izochinidyny, a kosztem jej wzrasta wydajność β -izozasady. α -Izochinidyny w procesach tych nie wykryto. Badanie produktów ubocznych tej przemiany nie jest jeszcze ukończony.

Poznań, Zakład Chemii Organicznej
Uniwersytetu

Zusammenfassung

TADEUSZ DOMAŃSKI und JERZY SUSZKO

Über einige Umwandlungen der Isochinidine

1. Die Verwandtschaftsbeziehungen der drei oxydartigen Isochinidine (α , β , γ) sowohl untereinander, als auch gegenüber Chinidin werden studiert.

2. Das α -Isochinidin steht dem Chinidin am nächsten. Es entsteht aus Chinidin durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren (neben γ -Isochinidin, Nichidin und regeneriertem Chinidin). Die α -Isobase lässt sich normal durch Bitartratschmelze zum α -Isochinicin, durch Erhitzen mit Phosphorsäure zum α -Oxydihydrochinotoxin aufspalten. Mit Salzsäure wird aus α -Isochinidin zum Teil Chinidin regeneriert.

3. β -Isochinidin ist unter den Isochinidinen als das am meisten veränderte Chinidinisomere aufzufassen. Seine Bildung lässt sich nur bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Chinidin bzw. α - oder γ -Isochinidin feststellen. Bei starker Säure ist die Umwandlung beinahe quantitativ. β -Isochinidin lässt sich wohl zum β -Isochinicin, nicht aber weiter zum Toxin abbauen.

4. γ -Isochinidin nimmt Mittelstellung ein. Es wird aus Chinidin sowohl vermittle Halogenwasserstoffsäuren wie Schwefelsäure, im letzten Fall bei milden Bedingungen, erhalten. Bei Einwirkung von Salzsäure auf γ -Isobase lässt sich eine Rückbildung von Chinidin oder α -Isochinidin nicht mehr feststellen.

5. Bei Spaltungsversuchen des γ -Isochinidins werden je nach den Versuchsbedingungen Abkömmlinge zweier verschiedenen Reihen erhalten. So entsteht aus der γ -Isobase in der Bitartratschmelze normales γ -Isochinicin, beim Erhitzen mit verd. Essigsäure das korrespondierende γ -Oxydihydrochinotoxin. In der Bisulfatschmelze dagegen geht das γ -Isochinidin in β -Isochinicin über. Die letztgenannte Umwandlung wurde auch zum Teil bei Einwirkung schwacher Essigsäure auf γ -Isochinidin beobachtet.

Laborat. der organischen Chemie
der Universität Poznań

TADEUSZ DOMAŃSKI i JERZY SUSZKO

O nichidynie

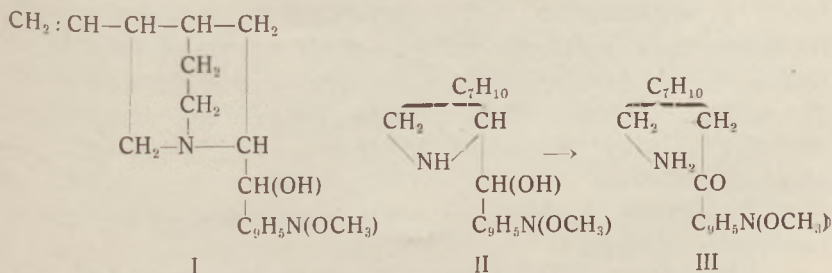
Badania przemian, jakim ulega chinidyna (I) pod wpływem kwasów chlorowcowodorowych doprowadziły do wyodrębnienia dwu zasad (α i γ -izochinidyny)¹. Zasady te posiadają układy tlenków wewnętrznych i są izomeryczne z alkaloidem wyjściowym. Podczas dokładnego badania pozostałej części przetworu reakcji powiodło nam się wykryć jeszcze jedną zasadę, którą najłatwiej wydzielić można w postaci kwaśnego szczawianu. Nowy alkaloid spala się trudno, a uzyskane wyniki analiz zgadzają się znacznie lepiej z wzorem $C_{19}H_{24}N_2O_2$, aniżeli $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Odkryta zasada posiada zatem wzór empiryczny nichiny² i ten wzgląd analogji skłonił nas do nazwania jej „nichidyną”.

Duże podobieństwo obu zasad ujawnia się również w ich własnościach chemicznych. Nichidyna (Temp. topn. 161° , $[\alpha]_D^{15} = +171^{\circ}$) zawiera wiązanie olefinowe (dwubromopochodna, temp. topn. 171°), a pod wpływem wody utlenionej utlenia się do kwasu chininowego³. Poza tem wykazano, że zasada posiada charakter drugorzędowy, gdyż łatwo ulega nitrozowaniu oraz tworzy N-acetylopochodną. Stwierdzono również obecność alkoholowej grupy wodorotlenowej; świadczy o tem otrzymanie dwuacetylonichidyny. Synteza tego związku odbywa się w warunkach zupełnie podobnych do warunków reakcji, jaką stosowano w przypadku nichiny, dla wykazania jej funkcji alkoholowej. Jakkolwiek dwuacetylonichidyna nie zdradza skłonności do krystalizacji, to jednak zachowanie się jej wyklucza wszelkie wątpliwości co do jej charakteru chemicznego. Wynika to przede wszystkim z wpływu rozcieńczonego kwasu solnego, który na zimno działa zmydlająco i wytwarza jedno-acetylozwiązek³ identyczny z wyżej omawianą jednoacetylonichidyną. Na podstawie tych danych można przyjąć, że pod względem budo-

¹). T. Domański i J. Suszko. Bull. Acad. Polon. 1933, 119; Roczn. Chem. 13, 140 (1933); Rec. trav. chim. Pays. Bass 54, 1935) Archiwum Chem. i Farm. 2, 205 (1935). ²). Zd. H. Skraup, Monatsh. f. Ch. 14, 428 (1893); E. Lippmann i F. Fleissner. Monatsh. f. Ch. 14, 553 (1893); J. Suszko, Bull. Acad. Polon. 1925, 129. ³). J. Reyman i J. Suszko, Bull. Acad. Polon. 1935, w druku.

wy cząsteczki nichiny i nichidyny są do siebie bardzo podobne, a może nawet identyczne. Ta ostatnia hipoteza pozwałaby zatem tłumaczyć względami przestrzennymi różnice, zachodzące pomiędzy obydwu alkaloidami, podobnie zresztą, jak pojmowana jest odrębność ich ciał macierzystych t. j. chininy i chinidyny.

Nichidyna jest związkiem nieco trwalszym od nichiny i z tej racji wydaje nam się dogodniejszą jako obiekt badań szczegółowych. W badaniach tych skierowaliśmy naszą uwagę przede wszystkim na przebieg reakcji Pasteurowskiej. Ponieważ nichidyna jest aminą drugorzędową, przeto powstawaniu jej z nichidyny towarzyszyć musi pęknięcie jednego z wiązań azoto-węglowych alkaloidu macierzystego; nieznane jest jednak miejsce tego pęknięcia, podobnie zresztą jak w nichinie. Na to pytanie spodziewaliśmy się znaleźć przynajmniej częściową odpowiedź w studjum reakcji Pasteurowskiej. Zrazu wyłoniły się pewne trudności; reakcja przeprowadzona według metody opracowanej przez Pasteur¹a, nie pozwoliła nam stwierdzić żadnych dostrzegalnych zmian, jakim nichidyna ulec powinna w przebiegu tej reakcji. Zmiana następuje dopiero podczas ogrzewania alkaloidu z kw. octowym. Wytwór jest wprawdzie proszkiem bezpostaciowym, jednakże dalsze próby doprowadziły do ustalenia jego charakteru ketonowego. W związku otrzymanym dopatrujemy się zatem toksyny (nichotoksyna), a powstanie jej pojmujemy jako rozszczepienie 1, 2-hydraminowe (II→III), zgodnie z tłumaczeniem P. Rabe¹go w myśl następującego schematu:



¹). B. 43, 3308 (1910); 45, 2927 (1912).

Wynika stąd, że przejście alkaloidów macierzystych w nichinę, względnie w nichidynę, mogło odbyć się bez zaatakowania węgli asymetrycznych (3) i (4). Atomy te zachowały układ swoich wiązań, a zatem i charakter asymetryczny, a ponadto mogły nie zmienić nawet ugrupowania przestrzennego swoich podstawników. Przejście od zespołu chinuklidynowego, cechującego alkaloidy macierzyste, poprzez związki addycyjne z chlorowcowodorem, do pierścienia piperydynowego, znajdującego się w zasadach omawianych, widocznie nie stoi w żadnym związku z reakcją Pasteura.

OPIS DOŚWIADCZEŃ

W celu otrzymania nichidyny ogrzewano chinidynę ze stężonym kw. solnym, względnie bromowodorowym, przyczem przestrzegano warunków, podanych przez nas w jednej z prac dawniejszych¹. Po oderwaniu chlorowcowodoru oddzielono z wytworów reakcji chinidynę w postaci jodowodoru, a następnie usunięto obydwie izochinidyny (α i γ) jako mieszaninę winianów. Pozostały przesącz przerobiono na zasadę w sposób utarty (wyciągnięcie eterem z roztworu zalkalizowanego i t. d.).

N i c h i d y n a

Zasadę oleistą rozpuszczono w alkoholu i w temp. wrzenia zadano kw. szczawiowym krystalicznym w ilości odpowiadającej wagowo połowie użytej zasady. Prawie natychmiast wydzieli się obfity osad soli. Odsączone kryształy przekształcają się dwukrotnie z wody, a następnie roztwór wodny soli oczyszczonej rozkłada ługiem. Wydzieloną zasadę krystalizuje się z acetonu. Z acetonowych ługów macierzystych, po dodaniu wody i odparowaniu roztworu na powietrzu, otrzymuje się dalszą frakcję zasady krystalicznej. Całkowita wydajność wynosi ok. 5% użytej chinidyny. Biały proszek krystaliczny, temp. topn. 161°. $[\alpha]_D^{15} = +171^\circ$ ($c = 0.5$, $l = 2$, $\alpha = +1.71^\circ$) w 96%-wym alkoholu.

Ciężar cząsteczkowy oznaczono metodą ebulioskopową w roztworze benzenowym (K 26.61).

5.45 g benzenu, 0.0260 g subst., 0.04° zwykła temperatury. Znal. 318.4. Obl. 312.21.

¹) Bull. Acad. Polon. 1933, 119. Roczn. Chem. 13, 140 (1933).

Analiza: 29.2 mg sbst., 73.2 mg CO₂, 19.5 mg H₂O. — 0.1090 g. sbst., 8,7 ccm N (24°, 730 mm).

C₁₉H₂₄N₂O₂ (312.21) oblicz. C 73.03, H 7.75, N 8.97, — znal. C 73.04, H 7.47, N 8.81.

Szcza w i a n k w a ś n y — otrzymano przejściowo w toku oczyszczania nichidyny lub też z czystej zasady w środowisku alkoholowym lub wodnym. Białe igły, temp. topn. 206—207° (z rozkł.), rozpuszcza się trudno w alkoholu i acetonie, łatwiej w wodzie. Z wody wypada, wiążąc prawdopodobnie część tego rozpuszczalnika, jako wodę krystalizacyjną, i wtedy topi się ok. 90°, $[\alpha]_D^{17} = +189$. ($c = 0,8$, $l = 2$, $\alpha = +3,02$ w wodzie).

D w u b r o m o w o d o r e k — powstaje działaniem 10%-go wodnego kwasu bromowodorowego na nichidynę. Oczyszcza się, krystalizując z wody, do której dodano nieco kwasu bromowodorowego. Bezbarwne laski, temp. topn. 250° (z rozkł.).

U t l e n i a n i e n i c h i d y n y. — Zasadę ogrzewano z 2¹/₂-krotną ilością 30%-wej wody utlenionej przez 20 minut na wrzącej łaźni wodnej. Powstały ciemny olej przemyto wodą, a następnie zadano chloroformem. Część przeszła do roztworu, pozostałość zaś skruszała przy wygniataniu z chloroformem; po roztarciu przekrystalizowano proszek z wody. Otrzymano żółtawe słupki o temp. topn. 278° (rozkł.), które rozpoznano jako kwas chininowy.

N-nitrozo-nichidyna

1 g nichidyny rozpuszczono w wodzie z dodatkiem kwasu solnego, roztwór rozcieńczono do ok. 40 ccm (słabo kwaśny na kongo) i po oziębieniu nitrozowano w sposób zwykły. Wypadający olej pozostawiono przez kilka godzin w płynie macierzystym. Olej z wolna zakrzepł; po roztarciu przemyto go kilkakrotnie wodą, otrzymując w końcu biały proszek, łatwo rozpuszczalny w cieczach organicznych, nierozpuszczalny w wodzie. Następnie proszek rozpuszczono w acetonie i wytrącono dodatkiem wody. Zabieg ten wykonano kilkakrotnie celem oczyszczenia substancji i otrzymano wreszcie proszek krystaliczny o niewyraźnej temp. topnienia 80—130°, rozkładający się w temp. 160—170°. Reakcja na lakmus obojętna. Związek jest lewoskrętny.

$[\alpha]_D^{17} = -73^{\circ}$ ($c = 0.5$, $l = 2$, $\alpha = -0.73^{\circ}$) w alkoholu etylowym,

Analiza: 0.1340 g. subst., 14.4 ccm N(19°, 730 mm).

$C_{19}H_{24}N_3O_2$ (341.2). — Obl. N 12.32. — Znal. N. 12.07.

Dwubromo-nichidyna

1 g zasady rozpuszczono w 6 ccm chloroformu i wkropiono 5 ccm 10%owego roztworu bromu (1 mol) w chloroformie. Jasno-żółty roztwór zadano 25%owym kwasem bromowodorowym do reakcji słabo kwaśnej na kongo. Wydzielony osad krystaliczny (1,8 g) rozpuszczono w wodzie, słabe mleczne zmętnienie roztworu usunięto przez dodanie kilku kropli 25%owego wodnego bromowodoru. Po krótkim czasie wydzielił się żółtawy proszek krystaliczny o temp. topn. 238° (z rozkł.) Ten sam związek (dwubromowodurek dwubromo-nichidyny) otrzymano również przy użyciu dwu moli bromu, zamiast jednego, w tych samych zresztą warunkach reakcji. Sól jest prawoskrętna. Pomiar wykonano w roztworze wodnym, do którego dodano nieco alkoholu metylowego dla wyjaśnienia cieczy.

$[\alpha]_D^{20} = +152^{\circ}$ ($c = 1$, $l = 1$, $\alpha = +1.52^{\circ}$)

Analiza: 0.0900 g subst., 0.1058 g AgBr

$C_{19}H_{24}N_3O_2Br_2 \cdot 2HBr$ (633.91). — Obl. Br 50.43. — Znal. Br 50.03.

Wolną dwubromo-nichidynę wyosobniono z soli przez rozkład ługiem i ujęcie zasady w eterze. Po zagęszczeniu wydziela się alkaloid bromowany w stanie krystalicznym. Oczyszcza się go przez powtórna krystalizację z tego samego rozpuszczalnika. Bezbarwne słupki, p. t. 170—171° (z rozkł.), łatwo rozpuszczalne w alkoholu lub acetonie, trudniej w benzenie, bardzo trudno w ligroinie.

$[\alpha]_D^{22} = +142^{\circ}$ w alkoh. metylowym ($c = 0.5$, $l = 1$, $\alpha = +0.71$)

Analiza: 0.1536 g subst., 0.1230 g AgBr.

$C_{19}H_{24}N_2O_2Br_2$ (472.05). — Obl. Br 33.86. — Znal. Br. 34.03.

Azotan kwaśny. — Po rozpuszczeniu dwubromo-nichidyny w nadmiarze 10%owego kwasu azotowego wydziela się sól krystaliczna. Oczyszcza się ją przez krystalizację z wody. Bezbarwne laski, p. t. 186—187° (z rozkł.).

N-Acetylo-nichidyna

Do roztworu 1 g nichidyny w 4 ccm bezwodnej pirydyny wkroplono 0,22 ccm chlorku acetylowego. Podczas 48-godzinnego stania wydzielił się obfity, krystaliczny osad chlorowodoru pirydyny. Dodatek wody rozpuszczał kryształy, zaś dalsze partie wody wydzieliły olej, przyjmujący postać krystaliczną w miarę pocierania pręcikiem. Osad krystalizowano z rozcieńczonego alkoholu i otrzymano płytki rombowe o temp. topn. 206—207°, łatwo rozpuszczalne w alkoholu i w acetonie. Słabo prawoskrętne.

$$[\alpha]_D^{18} = +25^{\circ} \quad (c = 0.5, l = 2, \alpha = +0.25^{\circ}) \text{ w alkoholu.}$$

Analiza: 0.1325 g subst., 9,4 ccm (20°, 730 mm).

C₂H₂₆N₂O₃ (354.23), — Obl. N 7.91. — Znal. N 7.94.

Ten sam związek powstał również podczas prób acetylowania nichidyny bezwodnikiem octowym. 1 g zasady i 3—4-krotną ilość bezwodnika ogrzewano przez dwie godziny do 70°. Przetwór reakcji wydzielono przez ostrożne dodawanie wody i przetwarzano dalej według powyższego przepisu.

Dwuacetylo-nichidyna

0,7 g wysuszonej jednoacetylo-nichidyny rozpuszczono w starannie odwodnionej pirydynie i zadano nadmiarem chlorku acetylowego (2 do 3 moli). Po dwudniowym staniu i ostrożnym dodawaniu wody nie nastąpiła krystalizacja, zaś dalsze rozcieńczanie wydzieliło jedynie olej. Przemyto go kilkakrotnie wodą w celu zupełnego usunięcia pirydyny. Podczas tego zabiegu olej zjaśniał, stwardniał, wreszcie skruszał i roztarty przedstawiał proszek, którego jednakże nie zdołano przekrystalizować. W celu oczyszczenia rozpuszczono substancję w kwasie solnym, a następnie zalkalizowano i uchwycono ją w eterze. Po odpędzeniu eteru pozostał olej, który dopiero pod wpływem płukania wodą i pocierania rozsypał się na proszek podobny do piasku. Wydajność 0,6 g. Dwuacetylonichidyna, temp. topn. 80—90°, jest łatwo rozpuszczalna w alkoholu, acetonie i estrze octowym, trudniej w ligroinie lub wodzie. Skręca światło spolaryzowane na lewo (w odróżnieniu od jednoacetylonichidyny).

$[\alpha]_D^{15} = -28^{\circ}$ ($c = 1$, $l = 1$, $\alpha = -0.28^{\circ}$) w alkoholu.

Analiza: 0.1440 g subst., 8.9 ccm N (24°, 753 mm)

$C_{23}H_{23}N_2O_4$ (396.24). — Obl. N 7.07. — Znal. N 7.04.

Z samej nichidyny działaniem nadmiaru chlorku acetylowego w roztworze pirydynowym, lub też pod wpływem bezwodnika octowego przy 70°, powstaje głównie jednoacetylopochozna, obok małych ilości dwuacetylonichidyny. Przetwórniki (temp. topn. 125—135°) tylko z trudem rozdzielić można na składniki. Rozdzielanie to polega w zasadzie na stopniowym dodawaniu wody do roztworu alkoholowego bądź pirydynowego, przyczem wydziela się najpierw krystaliczna jednoacetylopochozna, zaś w ługu macierzystym pozostaje dwuacetylozwiązek, który następnie przy dalszym rozwodnieniu wypada jako olej.

Częściowe zmydlenie dwuacetylonichidyny. — 0,2 g dwuacetylopochoznej rozpuszczono w 5 ccm 20%-owego kwasu solnego i roztwór ten pozostawiono w temp. pokojowej przez 65 godzin. Po rozcieńczeniu wodą i zalkalizowaniu przejęto wydzielony osad do eteru. Rozpuszczalnik odpędzono, a pozostały krystaliczny osad rozpuszczono w alkoholu i wytrącono wodą. Uzyskano 0,08 g jednoacetylonichidyny w postaci płytek rombówyckich o temp. topn. 203—204°.

$[\alpha]_D^{20} = +27^{\circ}$ ($c = 0.747$, $l = 1$, $\alpha = +0.20^{\circ}$).

Nichotoksyna (Nichicyna)

1 g nichidyny i 4 ccm 25%-go kwasu octowego ogrzewano przez 30 godzin do 100° w rurze zatopionej, z której uprzednio wyparło powietrze zapomocą dwutlenku węgla. Z przetworu reakcji w utarty sposób wydzielono zasadę i wyciągnięto ją eterem. Po odpędzeniu eteru pozostał 1 g substancji. Działając na nią nadmiarem kwasu szczawiowego otrzymano krystaliczny osad, który rozpoznano jako kwaśny szczawian niezmięnionej nichidyny. Staranne oddzielenie dało 0,4 g tej soli. Skolei rozłożono ługi, z których po dłuższym staniu nie wypadły już dalsze ilości soli, a zasadę wydzieloną rozpuszczono w równoważnej ilości rozcieńczonego kwasu solnego i gotowano z węglem kostnym. Sączone i wytrząsano w obecności nad-

miaru ługu i eteru. Eter oddzielono, suszono węglanem potasowym i oddestylowano. Pozostał olej, który po kilku tygodniach skrzepł w próżni na szklistą masę. Po roztarciu uzyskano proszek żółty. Topi się niewyraźnie w 70° i jest słabo lewoskrętny (w przeciwieństwie do nichidyny).

$$[\alpha]_D^{17} = -5^0 (c = 1, l = 1, \alpha = -0.05^0) \text{ w alkoholu.}$$

Analiza: 0.1025 g subst., 7.8 ccm N (21°, 750 mm)

C₁₀H₂₁N₂O₂ (312.21). — Obl. N 8.97. — Znal. N 8.72.

Zasada nie daje reakcji barwnej z kwasem dwuazobenzenosulfonowym w obecności ługu (reakcja toksynowa), natomiast po rozpuszczeniu w acetonie i zadaniu kilkoma kroplami nitroprusydku sodu zjawia się powoli zabarwienie czerwono-fioletowe, które stopniowo przechodzi w brudno-fioletowe¹. Na podstawie tej reakcji w nichotoksynie dopatrujemy się aminy pierwszorzędowej.

p-Nitrofenylo-hydrazon. — 0,5 g toksyny, 0,25 g p-nitrofenylo-hydrazyny i 2 ccm 25%-go kwasu octowego ogrzewano przez 8 godzin do 70—75°. Roztwór przyjął szybko zabarwienie ciemno-czerwone. Po ochłodzeniu przeniesiono wydzieloną zasadę do eteru, roztwór eterowy osuszono węglanem potasowym, wreszcie eter odpędzono. Oleista pozostałość skrzepła w próżni na szklivo, które po roztarciu przedstawiało proszek pomarańczowo-żółty. Temp. topn. ok. 60°. Hydrazon rozpuszcza się łatwo w alkoholu, acetonie, eterze i benzenie, znacznie trudniej w ligroinie i w chloroformie.

Analiza: 0.1312 g subst., 17,8 ccm N (23°, 750 mm)

C₂₀H₂₉N₃O₃ (447.27). — Obl. N 15.66. — Znal. N 15.44.

W badaniach tych korzystaliśmy z materiału ofiarowanego przez firmę S. A. Hoffmann-La Roche i Co A. G., której na tem miejscu składamy podziękowanie.

Zakład Chemji Organicznej
Uniwersytetu Poznańskiego

¹). E. Rimini, C. 1898, II. 132.

T. DOMAŃSKI und J. SUSZKO

Über Nichidin

Bei Umlagerungsversuchen des Chinidins mit Halogenwasserstoffsäuren entsteht neben α - und γ -Isochinidin auch eine sekundäre Base, die als Nichidin bezeichnet wird.

2. Nichidin verhält sich dem Nichin ähnlich und enthält, wie dieses, im Molekül eine Olefinbindung sowie eine alkoholische Hydroxylgruppe.

3. Unter dem Einfluss von verd. Essigsäure erleidet es anscheinend, analog den nativen Chinabasen, eine 1, 2-Hydraminspaltung.

Laborat. d. organ. Chemie
der Universität Poznań

A. RAUSCH i S. JURKOWSKI

Analiza wody mineralnej ze Zdroju Jana w Krynicy

Szczegółowa analiza wody mineralnej ze „Zdroju Jana”, wykonana obecnie, jest jednym z dalszych dowodów niezbędnej opieki, jaką Zarząd Państwowego Zakładu Zdrojowego w Krynicy otacza swoje źródła, rozumiejąc należycie ścisły związek, zachodzący między nimi, a rozwojem Zdrojowiska. Analiza obecna, to jeden z etapów systematycznych badań nad źródłami w Krynicy; wykonano już bowiem niedawno analizę wody ze Zdroju Głównego¹, analizy zaś innych źródeł są obecnie w toku.

„Zdrój Jana” odkryty został już w 1884 r.², lecz właściwe ujęcie otrzymał dopiero w 1917—1918 r.; należy więc do najmłodszych źródeł Krynicy. Pierwsza analiza wody z tego źródła została wykonana przez prof. L. Marchlewskiego w 1918 r.³ Niniejsza analiza jest drugą z kolei. Wykonano ją według metod znanych i ogólnie przyjętych w technice badań wód mineralnych; podawanie opisu poszczególnych oznaczeń wydaje

¹). *St. Jurkowski*, Archiwum Chemji i Farmacji, I, 81 (1934). ²). *Dr. Zygmunt Wąsowicz*, Krynica i jej środki lecznicze. Kraków 1929. ³). Zaczepnięte z cyt. Wąsowicza.

się przeto zbędne. Pożytecznym natomiast będzie zestawienie wyników obu analiz: prof. Marchlewskiego z 1918 r i obecnej. Zestawienie to przedstawia tab. I w g/kg.

TABELA I

1 kg wody zawiera g	1918	1935
Jonu potasowego (K ⁺)	0,00157	0,001639
„ sodowego (Na ⁺)	0,01068	0,008915
„ litowego (Li ⁺)	ślady	0,000036
„ amonowego (NH ₄ ⁺)	—	ślady
„ wapniowego (Ca ⁺⁺)	0,13333	0,149609
„ barowego (Ba ⁺⁺)	—	ślady
„ magnezowego (Mg ⁺⁺)	0,01713	0,019626
„ żelazawego (Fe ⁺⁺)	0,00723	0,006536
„ manganawego (Mn ⁺⁺)	—	0,000706
„ glinowego (Al ⁺⁺⁺)	—	0,000196
„ chlorowego (Cl ⁻)	0,00409	0,010832
„ jodowego (J ⁻)	—	0,000001
„ siarczanowego (SO ₄ ^{''})	0,02365	0,040525
„ fosforanowego (HPO ₄ ^{''})	—	0,000169
„ dwuwęglanowego (HCO ₃ ['])	0,4886 ¹⁾	0,5274
Kwasu m-krzemowego (H ₂ SiO ₃)	0,00113	0,025057
Wykładnik jonów wodor. P _H	5,9 ²⁾	5,95

Z zestawienia wyników widzimy, że skład wody w ciągu krótkiego czasu, dzielącego obie analizy, uległ widocznym zmianom pod względem jakościowym i ilościowym. Zmiany te są dość charakterystyczne; więc przedewszystkiem woda stała się bogatsza pod względem ilości zawartych składników, ukazały się dotąd nie wykryte: NH₄⁺, Ba⁺⁺, Mn⁺⁺, Al⁺⁺⁺, J⁻ i HPO₄^{''}, zwiększyła się ilość jonów Ca⁺⁺ i Mg⁺⁺, przy równoczesnym bardzo pokaźnym zwiększeniu się SO₄^{''} (71,3%) i Cl⁻ (165%) oraz niezmiennym stanie metali alkalicznych.

Opierając się na danych liczbowych z r. 1918, można było przystąpić odrazu do systematycznych badań ilościowych i jakościowych, znacznie ułatwionych, bez uciekania się do orientacyjnych oznaczeń ilościowych, niezbędnych w przypadku

¹⁾. Liczbę tę otrzymano z wyliczenia, gdyż autor bezpośrednio jej nie podaje. ²⁾. Wykładnik oznaczył Dr. Kmitowicz syn.

braku jakichkolwiek danych analitycznych. Próby wody, przeznaczone do badania, zostały nadesłane przez Zarząd Państwowego Zakładu Zdrojowego w marcu 1935 r w 2 balonach szklanych 60-litrowych i w kilkudziesięciu odważonych butelkach ze szkła jenajskiego z korkami doszlifowanymi. Wodę z balonów użyto do oznaczenia cech fizycznych (z wyjątkiem ciężaru właściwego), Li⁺, Ba⁺⁺, Sr⁺⁺, Br⁻, J⁻, NO₂⁻, NH₄⁺. Wodę z butelek użyto do oznaczeń pozostałych. Ciężar właściwy oznaczono w oddzielnej próbie wody, pobranej bezpośrednio do piknometru na 250 ccm z szyjką kalibrowaną. Piknometr, jak i wszystkie pozostałe naczynia, został napełniony przez personel Zakładu Zdrojowego. Oznaczenia ciężaru właściwego dokonano natychmiast po przybyciu piknometru do laboratorium. W tej samej próbie wody oznaczono wykładnik jonów wodorowych P_H metodą elektrometryczną. Z cech fizycznych, poza ciężarem właściwym, oznaczono przewodnictwo elektryczne właściwe i obniżenie temp. krzepnięcia. Z przewodnictwa elektrycznego wyliczono średni stopień dysocjacji α według wzoru podanego przez E. Hintza i L. Grünhuta¹. Z uwagi na istnienie w poszczególnych fiaskach osadów, powstałych skutkiem ulatniania się dwutlenku węgla, oznaczenie cech fizycznych nosi charakter przybliżony. Z tego też względu nie oznaczono wcale ogólnej ilości CO₂ zawartego w wodzie. Z cech chemicznych oznaczono suchą pozostałość w 180°, alkaliczność ogólną, alkaliczność stałą oraz pozostałość siarczanową, odgrywającą dużą rolę, jako sprawdzian otrzymanych wyników analizy.

Wreszcie, jak zawsze, przygotowano wodę o własnościach trwałych (l'eau permanent)² i dla niej oznaczono wszystkie wyżej wymienione cechy fizyczne i chemiczne. Nie wyliczono jedynie średniego stopnia dysocjacji z powodu nieznamości stężeń poszczególnych jonów w tak przygotowanej wodzie.

Tablica II zawiera zestawienie ogólnych cech fizycznych i chemicznych dla wody mineralnej pierwotnej i dla wody o własnościach trwałych.

¹). J. König. Untersuchung von Nahrungs-, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen 1918, tom III, cz. 3, str. 710. ²). F. Touplain. Analyse générale des eaux 1922, 13. Porówn. też u Jurkowskiego — Archiwum Chemji i Farmacji, I, 86 (1934).

TABELA II

<i>Cechy ogólne</i>	<i>Woda miner. pierwotna</i>	<i>Woda min. o włas. trwałych</i>
1. Ciężar właściwy d_{15}	1,00009	0,999519
2. Przewodnictwo elektr. właściwe λ_{25} .	$8,72 \cdot 10^{-4}$	$5,51 \cdot 10^{-4}$
3. Obniżenie temp. krzepnięcia Δ . . .	0,025 ⁰	0,012 ⁰
4. Średni stopień dysocjacji α	0,818	—
5. Wykładnik jonów wodor. P_{H}	5,95	7,52
6. Sucha pozostałość w 180 ⁰ w g/kg . .	0,52555	0,31851
7. Siarczanowa pozostałość " "	0,67483	0,41105
8. Alkaliczność ogólna w ccm 1-n HCl .	8,17	3,52
9. " stała " " " " "	0,13	0,13

TABELA III

<i>1 kg wody zawiera:</i>	<i>g</i>	<i>m-mg</i>	<i>r-mg</i>	<i>‰ równoważnik.</i>
Jonu potasowego (K ⁺)	0,001639	0,041911	0,041911	0,43
" sodowego (Na ⁺)	0,008915	0,387663	0,387663	3,96
" litowego (Li ⁺)	0,000036	0,005254	0,005254	0,05
" amonowego (NH ⁺)	ślady	—	—	—
" wapniowego (Ca ⁺⁺)	0,149609	3,7336	7,4672	76,22
" barowego (Ba ⁺⁺)	ślady	—	—	—
" magnezowego (Mg ⁺⁺)	0,019626	0,80702	1,61404	16,47
" żelazawego (Fe ⁺⁺)	0,006536	0,117055	0,23411	2,39
" manganawego (Mn ⁺⁺)	0,000706	0,012345	0,025691	0,26
" glinowego (Al ⁺⁺⁺)	0,000196	0,007256	0,21768	0,22
			9,7976	100,00
" chlorowego (Cl ⁻)	0,010332	0,305486	0,305486	3,12
" jodowego (J ⁻)	0,000001	0,000008	0,000008	0,00
" siarczanowego (SO ₄ ^{''})	0,040525	0,42187	0,84374	8,61
" fosforanowego (HPO ₄ ^{'''})	0,000169	0,001765	0,003530	0,04
" dwuwęglanowego (HCO ₃ ['])	0,5274	8,64487	8,64487	88,23
	0,76619	14,4866	9,7976	100,00
Kwasu m-krzemowego (H ₂ SiO ₃)	0,025057	0,32094	—	—
Razem	0,791247	14,80754		

Pozatem substancje organiczne.

TABELA IV

N	1 kg wody zawiera:	Wzór chemiczny	g
1	Chlorku potasowego	KCl	0,003125
2	" sodowego	NaCl	0,015407
3	Jodku sodowego	NaJ	0,000001
4	Siarczanu sodowego	Na ₂ SO ₄	0,008813
5	" wapniowego	CaSO ₄	0,047742
6	" glinowego	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,00104
7	Fosforanu glinowego	Al ₂ (HPO ₄) ₃	0,000201
8	Dwuwęglanu litowego	LiHCO ₃	0,000357
9	" wapniowego	Ca(HCO ₃) ₂	0,54834
10	" magnezowego	Mg(HCO ₃) ₂	0,11809
11	" żelazawego	Fe(HCO ₃) ₂	0,020819
12	" manganawego	Mn(HCO ₃) ₂	0,002273
13	Kwasu m-krzemowego	H ₂ SiO ₃	0,025057
			0,791265
Pozatem ślady baru, związków amonowych i substancje organiczne.			

TABELA V

z	0,001639 g K'	powstaje	0,003652 g K ₂ SO ₄
"	0,008915 " Na'	"	0,027533 " Na ₂ SO ₄
"	0,000036 " Li'	"	0,000289 " Li ₂ SO ₄
"	0,149609 " Ca''	"	0,50826 " CaSO ₄
"	0,019629 " Mg''	"	0,097148 " MgSO ₄
"	0,006536 " Fe''	"	0,009346 " Fe ₂ O ₃
"	0,000706 " Mn''	"	0,001939 " MnSO ₄
"	0,000196 " Al'''	"	0,00037 " Al ₂ O ₃
"	0,000169 " HPO ₄ '"	"	0,000128 " P ₂ O ₅
"	0,025057 " H ₂ SiO ₃	"	0,025057 " H ₂ SiO ₃
Razem			0,673722 g
Bezpośrednio otrzymano			0,67488 "
Różnica			0,00116 g

Wyniki analizy chemicznej zestawiono w tab. III w gramach, molach miligramowych i równoważnikach miligramowych na 1 kg wody mineralnej. W ostatniej rubryce przedstawiono w procentach stosunek równoważników poszczególnych katjonów, wzgl. anjonów, do sumy równoważników katjonów, wzgl. anjonów.

Otrzymane wyniki analizy przeliczono na sole, trzymając się zasad przyjętych w „Deutsches Bäderbuch”. Zestawienie w postaci soli zawartych w 1 kg wody przedstawia tabl. IV.

Porównanie pozostałości siarczanowej, znalezionej bezpośrednio przez odparowanie pewnej ilości wody z dodatkiem kwasu siarkowego i następnie umiarkowane żarzenie z dodatkiem węglanu amonowego aż do stałej wagi, z pozostałością siarczanową, wyliczoną z wyników analizy, świadczy o znacznej dokładności wyników analitycznych.

Obliczenie pozostałości siarczanowej z wyników analizy przedstawia tabl. V.

Interesująco przedstawia się porównanie wyników analizy wody badanej z analizą wody ze Zdroju Głównego. Woda ze Zdroju Głównego jest bez porównania bogatsza w sole w niej rozpuszczone. 1 kg tej wody zawiera bowiem 3,3933 g soli, podczas gdy 1 kg wody ze Zdroju Jana zawiera tylko 0,7913 g soli. Jeśli jednak porównamy wyniki analiz obu wód, przedstawione w procentach równoważnikowych, uderzą nas zupełnie jednakowe liczby dla Ca⁺⁺, oraz niewielkie różnice dla K⁺,

TABELA VI

Jon	Zdr. Jana	Zdr. Główny
K ⁺	0,43	0,53
Na ⁺	3,96	7,89
Li ⁺	0,05	0,08
NH ₄ ⁺	—	—
Ca ⁺⁺	76,22	76,42
Sr ⁺⁺	—	0,01
Ba ⁺⁺	—	0,06
Mg ⁺⁺	16,47	13,86
Fe ⁺⁺	2,39	0,92
Mn ⁺⁺	0,26	0,15
Al ⁺⁺⁺	0,22	0,08
Cl ⁻	3,12	0,38
J ⁻	—	0,003
SO ₄ ^{''}	8,61	0,23
HPO ₄ ^{''}	0,04	0,02
HCO ₃ [']	88,23	99,35

Li, Mg⁺⁺, HPO₄^{''} i HCO₃, natomiast dla Na⁺, Fe⁺⁺, Cl['] i SO₄^{''}. mamy zwiększenie na korzyść wody ze Zdroju Jana. Stosunki te przedstawia tabl. VI.

Na zakończenie pragniemy podkreślić stałość, z jaką występują w badanej wodzie metale alkaliczne i silny wzrost Cl['] i SO₄^{''} od roku 1918. Stosunki te spowodowały stopniowy zanik dwuwęglanów alkalicznych, tak, że w chwili pobrania prób wody do niniejszej analizy już ich nie znaleziono. Na miejsce ich weszły odpowiednie ilości siarczanów i chlorków alkalicznych oraz siarczanu wapniowego. Zmiany te spowodować mogły w pewnym stopniu także zmianę własności leczniczych wody. Czy i jakim zmianom będzie podlegać woda ze Zdroju Jana w przyszłości, trudno przewidzieć na podstawie li tylko dwu analiz. Częstsze śledzenie zmian, zachodzących w Zdroju, stosunki powyższe mogłoby wyjaśnić.

Dział Chemji
Państwowego Zakładu Higjeny

Zusammenfassung

A. RAUSCH und S. JURKOWSKI

Analyse des Mineralwassers aus der Johannisquelle zu Krynica

Es sind die Analysenresultate einer der jüngsten Mineralquellen zu Krynica, nämlich der Johannisquelle angegeben. Das rationelle Ausnutzen dieser Quelle begann ungefähr in 1917—18.

Auf der Tafel III des polnischen Textes ist die Zusammensetzung des Wassers in Gr. Millimol swie Mg-Aequivalenten auf 1 kg Wasser angegeben. Die Tafel I stellt die Vergleichung der jetzigen Analysenresultate mit denen vom 1918 durch L. Marchlewski erhaltenen dar. Auf der Tafel II befindet sich die Zusammenstellung der direkten und permanenten Eigenschaften des Wassers. Tafel IV gibt die Zusammensetzung des analysierten Wassers in Salzform nach älteren Auschanungen an. Auf der Tafel V sind direkt gefundene sowie nach den analytischen Daten berechnete Sulfatrückstände verglichen. Zuletzt liefert die Tafel VI die Vergleichung der Zusammensetzung des analysierten Wassers mit dem Wasser aus der Hauptquelle zu Krynica.

Chemische Abteilung
des Staatl. Hygieneinstituts

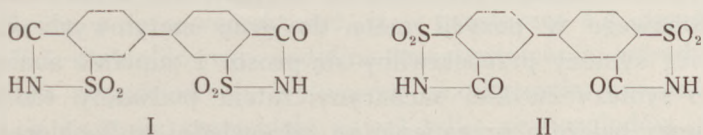
M. DOMINIKIEWICZ i M. KIJEWSKA

Na drodze do otrzymania sacharyny podwójnej

(O kilku nowych pochodnych m,m₁-dwutołilu)

Interesujący problem zmiany własności związków szeregu aromatycznego przez skojarzenie cząsteczek jednordzeniowych na związki wielokrotne, łączone rdzeniami bezpośrednio, napotyka na znaczne trudności w urzeczywistnieniu tego rodzaju syntez z punktu widzenia preparatywnego. Już porównanie związków tak prostych, jak benzen i dwufenyl, albo też anilina i benzydyna przekonywa, iż powtórzenie dwukrotne rdzenia benzenowego w jednej cząsteczce pociąga za sobą wielkie różnice w chemicznych i fizycznych własnościach związków. Zupełna zmiana stanu skupienia, względnie wydatne podwyższenie temp. topnienia, częstokroć zupełna nierozpuszczalność związków we wszystkich rozpuszczalnikach, tamują zupełnie podejmowanie doświadczeń, lub do nich zniechęcają.

Bardziej dostępnym tematem tego rodzaju wydawała się synteza sacharyny podwójnej, pochodnej dwufenylu, która byłaby poprostu połączeniem bezpośrednim dwu cząsteczek sacharyny zwykłej. Rozumie się, iż teoretycznie zbudować można było kilka związków izomerycznych tego rodzaju. Nie pójdziemy jednak aż tak daleko i zastanowimy się nad możliwością syntezy dwóch tylko związków, preparatywnie najdostępniejszych, w których dwie pojedyncze cząsteczki sacharyny byłyby z sobą związane bezpośrednio w położeniu para względem grup sulfonowej lub karbonylowej:

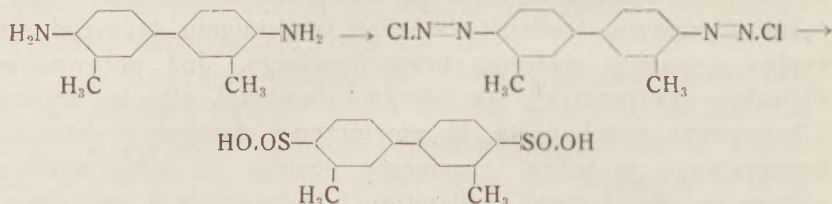


Odbudowa takich związków pozwoliłaby rozstrzygnąć nader interesujący problem smaku i jego natężenia u sacharyn podwójnych w porównaniu z pojedynczą.

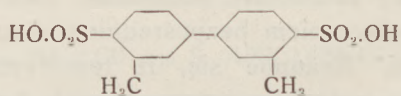
Oceniając możliwość urzeczywistnienia tego rodzaju syntez, zatrzymaliśmy się na związku drugim, którego otrzymanie

wydawało się prawdopodobne na drodze przemian wyszczególnionych niżej.

Skoro za punkt wyjścia obrać dostępną toolidynę, to tę drogą tetrazonowania łatwo będzie przemienić na związek tetrazonowy, który w dalszym ciągu zapomocą reakcji Gattermanna¹ (działanie gazowym SO₂ w obecności miedzi sproszkowanej) można usiłować przemienić na podwójny kwas sulfinowy:



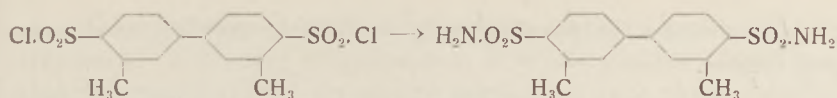
W rzeczy samej zdołano w ten sposób uzyskać z wydajnością wcale dobrą kwas 3,3₁-dwutolilo-4,4₁-dwusulfinowy, jako ciało krystaliczne, bezbarwne. Wydawało się również nietrudnym przekształcenie powyższego związku drogą utleniania na odpowiedni kwas dwusulfinowy:



Przemiana ta powiodła się w zupełności działaniem nadmanganianu potasowego w roztworze alkalicznym (w obecności węglanu potasowego) bez strat ilościowych.

Skolei z chwilą zdobycia kwasu sulfonowego o budowie powyższej, będącego skojarzeniem 2 cząsteczek kwasu tolueno-sulfonowego w pozycji meta do grup metylowych, dalszy przebieg syntezy przedstawiłby się prosto i zupełnie analogicznie do syntezy zwykłej sacharyny; zatem podwójny ten kwas sulfonowy należało przemienić na odpowiedni sulfochlorek podwójny, co również nie nastęrczało szczególnych trudności przy zastosowaniu zwykłej metody działania pięciochlorkiem fosforowym i dało wynik doskonały. Również prosto przedstawia się otrzymanie z poprzedniego związku podwójnego amidu

¹). B. 32, 1140 (1899).

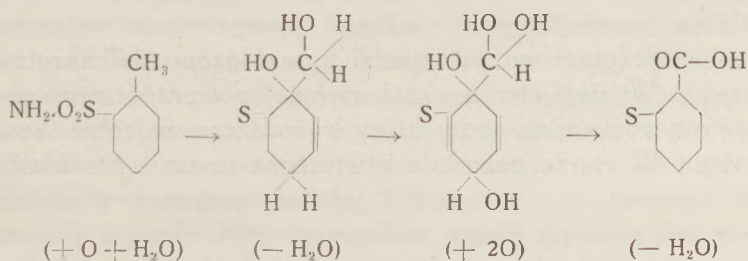


działaniem węgla amonowego. Reakcja przebiegała prawidłowo i dała dobrą wydajność.

Harmonijny ten cykl przemian zakończył się na otrzymaniu amidu. Związek ten, wbrew wszelkim oczekiwaniom, nie dał się utlenić na odpowiedni podwójny kwas dwukarbonowy, a zatem również nie zdołano uzyskać zamierzonego związku ostatecznego.

Przy zastosowaniu wszystkich dostępnych preparatywnie metod utleniania uporczywie otrzymywano pierwotny związek wyjściowy.

Trudno jest narazie wytłomaczyć tę szczególną odporność podwójnego sulfoamidu. Jedyną interpretacją faktu tego byłoby przypuszczenie, mające wszelkie widoki prawdopodobieństwa, iż proces utleniania o-sulfoamidu toluenowego przebiega stopniowo w kilku fazach, odbywających się wśród stopniowego przyłączania tlenu, wzgl. elementów wody i pociągających za sobą śródcząsteczkowe p-chinoidalne przekształcenie rdzenia:



Można z tego wnioskować, iż w cząsteczce 4,4₁-dwusulfoamidu-3,3₁-dwutolilowego podobne przekształcenia wśród wytwarzania przejściowych wytworów przyłączenia powstać nie mogą, co staje się zrozumiałe nawet tylko ze względów przestrzennych. W tem oświetleniu odporność tego związku na czynniki utleniające byłaby uzasadniona.

Mimo wyniku ostatecznego ujemnego pozwalamy sobie opisać przebieg doświadczeń tak ze względu na szereg otrzymanych związków nowych, jak również z powodu interesują-

cych momentów preparatywnych, mających szersze znaczenie praktyczne.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Kwas 3,3₁-dwutolilo-4,4₁-dwusulfinowy

Przygotowano roztwór tetrazonu z 21,4 g tolidyny, stosując kwas solny. Reakcję przemiany tetrazonu na kwas sulfinowy badano w różnych warunkach, a więc: a). Roztwór tetrazonu, oziębiony lodem, nasycono gazowym bezw. siarkawym i pod mieszadłem stopniowo dodawano proszek miedziany¹ przepuszczając od czasu do czasu prąd SO₂ przez roztwór. b). Przygotowano nasycony roztwór wodny SO₂, do którego dodano miedzi w postaci pasty, i przepuszczając słaby prąd SO₂, wkraplano roztwór tetrazonu. c) Zamiast kwasu solnego brano do tetrazowania tolidyny kwas siarkowy, warunki pozostałe, jak poprzednio.

Wszystkie sposoby dają wynik mniej-więcej jednakowy. Sposób a) był o tyle niegodny, że tworząca się obficie na powierzchni cieczy piana, nasutek uchodzenia azotu, zatrzymuje na sobie dodawaną miedź, nie puszczając jej w głąb cieczy.

Po ukończonej reakcji (ustanie wywiązywania się azotu) mieszaninę przesączono od miedzi i wyklócono kilkakrotnie z eterem. Wyciąg eterowy zabarwiony pomarańczowo, wytrząśnięto z roztworem sody, który rozpuszcza w sobie kwas sulfinowy. W eterze pozostaje zawieszona jeszcze część substancji barwnej, pomarańczowej, nierozpuszczonej w sodzie. Roztwór soli sodowej kwasu sulfinowego oddzielono i strącono kwasem solnym rozcieńczonym; strąca się substancja brudno-pomarańczowa, miękka i lepka. Zlano z ponad niej ciecz, substancję ponownie rozpuszczono w roztworze sody, przelano do rozdzielacza, dolano eteru, potem stopniowo kwasu siarkowego rozc. i doskonale wytrząśnięto. Wytwór główny reakcji przechodzi do eteru, oleista zaś substancja zanieczyszczająca pływa. Wyciąg eterowy oddzielono, wytrząśnięto z wodą, osuszono i oddestylowano eter.

¹). Przygotow. miedzi zob. u Gattermana. B. 23, 1219 (1890).

Do krystalizacji najstosowniejszym okazał się sposób następujący: substancję rozpuszczono w wystarczającej ilości roztworu sody i do cieczy wkraplano rozc. kwas siarkowy. Strącają się przytem drobne igły lancetowate, w masie szarawe, które odsączono i opłukano, wysuszono na powietrzu i w cieple umiarkowanym. Rozpuszczają się one w alkoholu i acetonie trudno, w ligroinie, chloroformie i benzenie wcale. Z gorącego roztworu alkoholowego, po rozcieńczeniu wodą można otrzymać kryształki jeszcze czystsze. Około 125° ciemnieją i w 150° rozkładają się, tworząc obfitą pianę. Do dalszej przeróbki wystarczają kryształy strącone z roztworu sodowego kwasem siarkowym.

A n a l i z a. Oznaczenie siarki metodą Cariusa.

Znaleziono S—20,19%. Dla $C_{11}H_1O_3S_2$ oblicz. S — 20,64%.

2. Kwas 3,3₁-dwutolilo-4,4₁-dwusulfonowy (w postaci soli potasowej)

31 kwasu sulfinowego i 30 g węgla potasowego rozpuszczono w litrze wody. Roztwór ogrzewano w parownicy na łaźni, dodając stopniowo sproszkowanego nadmanganianu pot. aż do utrwalenia się barwy cieczy. Wtedy nadmiar odczynnika usunięto przez dodanie trochy alkoholu i osad tlenku manganowego odsączono. Przezrzysty przesącz stężono przez odparowanie i po ostygnięciu odsączono pierwszą, najczystsza część krystalicznej soli potasowej związku, wymyło rozcień. alkoholem i wysuszono. Płytki rombów, prawie bezbarwne, nie topią się nawet powyżej 300°.

Z zagęszczonego ponownie przesączu otrzymano resztę związku mniej czystego, nadającego się do dalszych przemian. Ogółem otrzymano 50 g soli.

A n a l i z a. Oznaczenie potasu. Znaleź. K—17,91%.

Dla $C_{11}H_{12}O_6S_2K_2$, obliczono K—18,69%.

3. 4,4₁-dwusulfochlorok-3,3₁-dwutolilu

31,5 g soli potasowej utarto w moździerzu z 42 g pięciochlorku fosforowego i rozmięktą masę ogrzewano w kolbie na łaźni wodnej pod chłodnicą w ciągu 1,5 godz. Rozrzedzoną masę wylano na lód, strąconą substancję kilkakrotnie roz tarto

z wodą, odsączono i wysuszono. Przekryształizowano z kwasu octowego lodowego. Igły lancetowate, topią się w 164°—166°. Wydajność 90%.

A n a l i z a. Oznaczenie chloru metodą Cariusa

Znalez. Cl—18,5%. Dla $C_{11}H_{12}O_4S_2Cl_2$ oblicz. Cl—18,70%.

4. 4,4,-dwusulfoamid-3,3,-dwutolilu

15 g sulfochlorku utarto z 10-krotną ilością węglanu amonowego i wśród mieszania ogrzewano w łaźni olejowej do 150°. Około 120° mieszanina mięknie, staje się półpłynną i pieni się, następnie zaś gęstnieje. Po upływie 1,5 godz. ostudzono ją do 100° i wylano do zimnej wody. Strącony wytwór reakcji odsączono, powtórnie roz tarto z wodą, odsączono i wysuszono. Przekryształizowany z mieszaniny alkoholu i wody, tworzy białe igły, zesmalające się w granicach 230—240°. Kryształizuje się również z mieszaniny acetonu i wody. Nieco rozpuszczalny w ciepłym eterze. Otrzymano 12 g związku.

A n a l i z a. Oznaczenie azotu metodą Dumasa.

Znalez. N—7,94%. Dla $C_{14}H_{16}O_4N_2S_2$ oblicz. N—8,23%.

Utlenianie sulfoamidu podwójnego. — Utlenianie wykonywano w rozmaitych warunkach, a więc w różnych rozcieńczeniach, w rozmaitej temperaturze i w ciągu różnego czasu w środowisku alkalicznym (KOH, K_2CO_3 , $NaHCO_3$) i kwaśnym, stosując nadmanganian potasowy, wreszcie również i mieszaninę chromową. Część substancji tracono przytem, lecz z wytworów utleniania zdołano wyosobnić za każdym razem tylko mniej lub więcej zanieczyszczony związek pierwotny o przeciętnej zawartości azotu 8,18% Zawartość w N w związku wyjściowym 8,23%.

Dział Chemji

Państwowego Zakładu Higjeny

Zusammenfassung

M. DOMINIKIEWICZ und M. KJEWSKA

Auf dem Wege zur Darstellung des doppelten Sacharins (Über einige Derivate des m,m,-Difotyls)

In der Absicht das verdoppelte Sacharin zu erhalten, d. h. einer Verbindung, die aus den zwei in p-Stellung zu SO_2 -Gruppen verknüpften Molekullen des gewöhnlichen Sacharins besteht, wurde als Ausgangsprodukt das

Tolidin angewandt. Durch Tetrazotieren und Gattermansche Reaktion wurden die beiden Aminogruppen durch Sulfingruppen ersetzt. Die erhaltene Disulfinsäure wurde durch Oxydieren mit Permanganat in entsprechende Disulfinsäure umgewandelt und daraus im weiteren wurde ein Disulfamid erhalten. Dieses Disulfamid liess sich auf keine präparativ zugängliche Weise zu doppeltem Sacharin oxydieren. Diese Thatsache wird durch Unmöglichkeit des Entstehens der p-chinoiden Umgruppierungen im Kerne des Ditolyls während der Oxydation erklärt, was durch sterische Bedingungen verursacht ist. Im Gegenteil kann diese Umgruppierung mit Leichtigkeit im einkernigen Molekül vollziehen bei gleichzeitiger Addition des Sauerstoffs und der Wasserelementen.

Die in der Arbeit erhaltene neue Derivate des m,m₁-Ditolyls sind durch folgende Reihe veranschaulicht: Tolidin → Tetrazotolidin → 3,3₁-Ditolyl-4,4₁-Disulfinsäure → 3,3₁-Ditolyl-4,4₁-Disulfinsäure → 3,3₁-Ditolyl-4,4₁-Disulfamid.

Chemische Abteilung
des Staatl. Hygieneinstituts

PIOTR KAZIMIERCZAK

Synteza laboratoryjna związków arsenobenzenowych

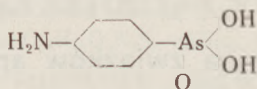
W piśmiennictwie naszym dotkliwie odczuwać się daje brak opisów metod laboratoryjnych otrzymywania wielu związków chemicznych, mających znaczenie dla techniki lub lecznictwa. Dla osób studujących lub pracowników naukowych wiadomości takie, zwłaszcza poparte bezpośrednio doświadczeniem praktycznym, mają znaczenie pierwszorzędne, gdyż pozwalają uniknąć znużającego badania piśmiennictwa oraz błędów, a niekiedy i bezowocnych prób własnych oraz informacji świadomie mylnych, od których roją się liczne cytaty i opisy, zwłaszcza dotyczące rzeczy praktycznych. Opisy podane przez osoby, mające doświadczenie własne w wielu dziedzinach pracy chemicznej, miałyby w warunkach naszych duże znaczenie kształtujące i praktyczne dla wyrabiającego się pokolenia młodych naszych chemików.

Że tego rodzaju publikacje są potrzebne i celowe, tego najlepszym dowodem są liczne obce wydawnictwa nowoczesne, opisujące w sposób nieraz wyczerpujący nietylko podstawy preparatywne syntezy wielu związków, lecz wręcz metody tech-

niczne ich wyrobu na większą skalę, nie narażając nikogo na straty. Z jednej bowiem strony chemja organiczna—w miarę umacniania swej powagi naukowej — coraz bardziej traci cechy tajemniczości, z drugiej zaś coraz szybciej od środków prymitywnych przechodzi do potęgi przemysłowej, dla której drobna wytwórczość przestaje być groźną.

Z punktu widzenia naukowego synteza pochodnych organiczno-arsenowych jest szczególnie interesującą. Wielkie znaczenie, jakie pochodne te mają dla lecznictwa, nie ogranicza się na tem, co osiągnięto dotychczas. Można przewidywać, iż dalszy wysiłek twórczy, uzbrojony przez zdobyte doświadczenie, pójdzie po linii dalszego postępu i nie jest wykluczone, iż nasi chemicy przyjmą również udział w tej pracy. W tem przewidywaniu pragniemy przedstawić syntezę laboratoryjną najważniejszych związków arsenobenzenowych.

Kwas p-amino-fenylarsinowy (kw. arsanilowy *)



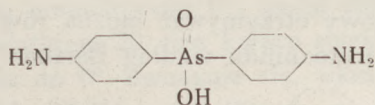
Istnieją liczne sposoby otrzymywania tego związku. Wszystkie są odmianą metody pierwotnej Béchampa i polegają na działaniu na anilinę kwasu arsenowego w różnych warunkach, stosownie do celu, do którego wytwór ostateczny ma być użyty. W technice uzasadniony jest sposób, polegający na zastosowaniu arszeniku, który uprzednio działaniem kwasu azotowego utlenia się na kwas arsenowy, otrzymując roztwór o stę-

*) Termin kwas p-amino-fenylarsinowy nie jest prawidłowy. Mamy tu bowiem do czynienia z typową pochodną kwasu arsenowego, w którym jedna grupa OH zostaje podstawiona rodnikiem fenylu. Arsiny są to pochodne arsenjaku, AsH_3 . Przeciwno terminowi powyższemu przemawia również analogia ze związkami sulfonowymi, nie zaś sulfinowemi. Właściwa nazwa powinna brzmieć: kwas p-amino-fenylarsenowy, a jedynem usprawiedliwieniem końcówki „arsinowy” byłoby nazwanie pochodnych, mających układ $-\text{As}=\text{As}-$, związkami arsenowemi, jak np. arsenobenzen i jemu podobne, również nazwane niewłaściwie, tembardziej, iż arsen jest w nich nie pięcio-, lecz trójwartościowy. Wyrażna analogja pomiędzy arsenobenzenem i azobenzenem domaga się również odnalezienia terminu właściwego dla związków arsenowych. Związki arsenobenzenowe są też uważane za pochodne arsenu metalicznego, który w stanie pary odpowiada wzorowi: $\text{As}=\text{As}$. Tłumaczenie to jest narazie trudne do uzasadnienia i wydaje się tylko czysto szematyczne.

zeniu 80—85% (c. wł. 2,1 — 2,3), niezbędnem do wykonania reakcji. Warunkiem koniecznym jest nieobecność w tym roztworze kwasu azotawego i tlenków azotu.

W kolbie destylacyjnej, połączonej z chłodnicą, ogrzewa się na łaźni olejowej 100 g aniliny i 20 ccm roztworu 80%-ego kwasu arsenowego ($H_3AsO_4 \cdot 2H_2O$), utrzymując temp. 150—180°. W czasie reagowania związków destylują się pary aniliny i wody. Przy większych ilościach związków wskazane jest ogrzewanie pod miesządem. Ogrzewanie prowadzi się dotąd, aż zbierze się około 4 ccm destylatu, co wymaga do 2 godzin. Gdy mieszanina ostygnie do 100°, dolewa się do niej 100 ccm ługu sodowego 2,0-n, doskonale miesza i przelewa do rozdzielacza.

Mieszanina dzieli się na dwie warstwy, z których dolna zawiera roztwór wodny arsanilanu sodowego, górna zaś substancje smoliste i zanieczyszczenia. Roztwór wodny winien mieć barwę różową, zabarwienie czerwone świadczy o braku ługu sodowego. Oddziela się roztwór wodny arsanilanu, dodaje doń 20 ccm kwasu solnego i pozostawia do krystalizacji. Wydzielony kwas arsanilowy odsąca się po 2 dniach. Kwas arsanilowy surowy zawiera wytwór uboczny reakcji — kwas dwuamino-dwufenylo-arsenowy:



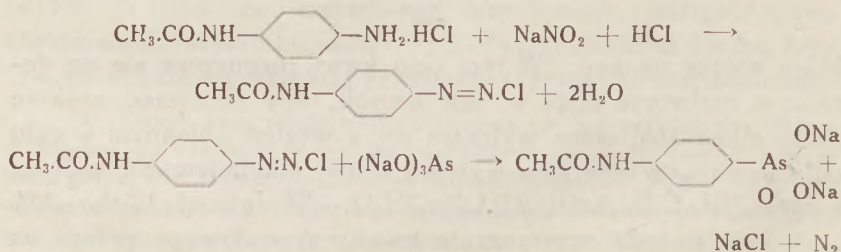
który należy usunąć. W tym celu kwas rozpuszcza się na gorąco w roztworze sody w ten sposób, aby utrzymać reakcję słabo alkaliczną, ciecz wytrząsa się z węglem chłonnym w celu odbarwienia, przesącza i wytrąca z niej alkoholem sól sodową kwasu, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH) \cdot ONa \cdot 2H_2O$. Wydajność blisko 30%.

Inna metoda oczyszczania kwasu arsanilowego polega na tem, że otrzymany kwas surowy rozpuszcza się w 100 ccm wody i 10 ccm HCl 10-n, poczem dodaje węgla chłonnego i sączy na gorąco. Po przefiltrowaniu ogrzewa się roztwór i wytrąca ługiem sodowym, przyczem przedewszystkiem strąca się kwas „dwufenylo”, który oddziela się przez odsączenie od pozostałego w roztworze kwasu arsanilowego. Po ochłodzeniu krystalizuje się czysty kwas arsanilowy.

Oczyszczanie kwasu arsanilowego wykonać można również i w inny sposób: 27 g kwasu suchego oblewa się ługiem sodowym 40%-owym, biorąc ściśle na 1 mol kwasu 1 mol NaOH, rozpuszcza, wprowadzając do mieszaniny strumień pary i rozcieńcza wodą do 50—55 g. Reakcja roztworu powinna być obojętna, lub słabo kwaśna na lakmus. Na drugi dzień odsąca się wydzielony kwas arsanilowy i wymywa go alkoholem. Następnie rozpuszcza się go w wodzie gorącej ponownie, wytrząsa z węglem i przesąca. Przesącz zakwasza się kwasem solnym do reakcji fioletowej na kongo. Po ostygnięciu odsąca się strącony kwas, wymywa wodą i alkoholem i sączy. Świeżo odsączony kwas krystalizuje się z 4 cz wody krystalizacyjnej. Leżąc na powietrzu, traci dwie cząsteczki wody. Kwas bezwodny otrzymuje się przez suszenie związku w 100°.

Staranne oczyszczenie kwasu arsanilowego jest konieczne ze względu na wybitnie toksyczne własności kwasu dwuamino-dwufenylo-arsenowego. Czystość związku należy stwierdzić za pomocą analizy, a więc zarówno przez oznaczenie zawartości arsenu, jako też i grupy aminowej. Ostatnią oznacza się drogą miareczkowania azotynem sodowym, jak w technice badania amin aromatycznych.

Kwas arsanilowy otrzymywać można również przez arsenowanie p-amino-acetoanilidu według Bartha:

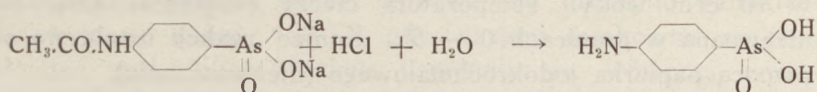


150 g amino-acetoanilidu rozpuszcza się w 550 g kwasu solnego c. wł. 1,13, dodaje 500 g lodu i dwuazuje 75 g azotynu sodowego rozpuszczonego w 500 ccm wody.

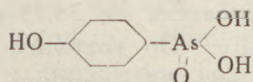
Trudnorozpuszczalny chlorowoderek amino-acetoanilidu stopniowo się przytem rozpuszcza. Roztwór dwuazonu wlewa się przy ustawicznym mieszaniu do roztworu 125 g bezwodnika

arsenawego, 120—170 g sody kalcyn. i 7 g siarczanu miedziowego w 1 l wody. Mieszaninę pozostawia się aż do zniknięcia reakcji dwuazonu z β -naftolem, potem przesącza, przesącz zakwasza kwasem solnym do reakcji kwaśnej na lakmus, znów przesącza w celu oddzielenia substancji smolistych i zobojętnia sodą. Ciecz zgęszcza się w wyparnicy próżniowej. Podczas stygnięcia wydzielają się kryształy acetyloarsanilanu sodowego, które odsącza się i wymywa nasyconym roztworem soli kuchennej. Wydajność około 63%.

Sól sodową zmydla się ługiem albo kwasem, otrzymując kwas arsanilowy:



Kwas p-oksyfenyloarsinowy (kwas p-fenoloarsinowy)



1. Z kwasu arsanilowego

55 g kwasu arsanilowego ($\frac{1}{4}$ mola) rozpuszcza się w 600 ccm wody z dodatkiem 20 ccm kwasu siarkowego stęż. Ochłodzwszy w lodzie do 0°, dwuazuje się, wkraplając pod mieszadłem roztwór 14 g azotynu sodowego w 70 ccm wody. Po stwierdzeniu końca reakcji papierkiem jodokrochmalowym ciecz sączy się i ogrzewa do 70°, przyczem uchodzi azot i grupa dwuazowa zastąpiona zostaje grupą OH. Po dokonanej przemianie kwas siarkowy zobojętnia się przez dodawanie do wrzącej cieczy węglanu barowego wyplawionego dotąd, aż próbka przesączu wykaże nieobecność wolnego H₂SO₄. Następnie odsącza się strącony siarczan barowy i dodaje 5 g bezwodnego siarczanu sodowego. Przesącz stęża się przez odparowanie do $\frac{1}{4}$ objętości, odbarwia węglem chłonnym i na gorąco sączy. Po ostygnięciu krystalizuje się sól sodowa kwasu p-oksyfenyloarsinowego HO.C₆H₄-AsO.OH.ONa. W celu oczyszczenia sól tę krystalizuje się z rozcieńczonego alkoholu (2 cz alkoh.,

1 cz wody): białe, spilśnione igielki, łatwo rozpuszczalne w wodzie. Wydajność 50%.

2. Z *p*-amidofenolu

Kwas *p*-fenoloarsinowy otrzymać można również drogą okólną. Jako materiał wyjściowy stosuje się *p*-amidofenol, który się dwuazuje i grupę dwuazową zastępuje resztą kwasu arsenowego. 72,5 g chlorowodoru *p*-amidofenolu rozpuszcza się w mieszaninie 70 g kwasu solnego technicznego i 130 ccm wody. Roztwór studzi się do 0°, dodaje stopniowo 250 g lodu i pod mieszadłem wkrapla pomału roztwór 35 g azotynu sodowego w 70 ccm wody. Temperatura cieczy reagującej musi być utrzymana w granicach 0 — 5°. Koniec reakcji ustala się za pomocą papierka jodokrochmalowego (niebieszczenie).

Podczas dwuazowania amidofenolu przygotowuje się roztwór arseninu sodowego: w kolbie na 2,5 l, zaopatrzonej w mieszadło i wkraplacz rozpuszcza się 38,75 g wodorotlenku sodowego w 450 ccm wody. Do roztworu tego sypie się 60 g arseniku, ogrzewa do 65—70° i cienkim strumieniem wpuszcza z rozdzielacza, którego rurka sięga poziomu cieczy w kolbie, wyżej przygotowany roztwór dwuazonu. Reakcja cieczy pod koniec dolewania dwuazonu powinna być alkaliczna. Mieszadło jest uruchomione podczas wpuszczania dwuazonu i potem, aż do całkowitego wydzielenia się azotu.

Otrzymany w ten sposób roztwór soli sodowej kwasu oksyfenyloarsinowego zakwasza się do reakcji kwaśnej na kongo (w przybliżeniu 75 g kwasu) i ciecz pozostawia na 24 godz. Wydzielone przytem substancje smoliste opadają, odsąca się je na lejku Büchnera. Przesącz zobojętnia się 90—93 g 30%-owego ługu do reakcji alkalicznej na lakmus i stęża pod próżnią, roztwór przenosi do krystalizatora i umieszcza w miejscu zimnem. Następnego dnia odsąca się kryształły soli sodowej i dwukrotnie przekryształizowuje z wody z dodatkiem węgla chłonnego. Bierze się równe ilości soli i wody. Otrzymuje się około 60 g soli kryształicznej.

W celu przemiany na kwas *p*-oksyfenyloarsinowy rozpuszcza się kryształły soli surowej w równej ilości wody, roz-

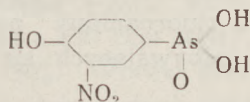
twór gotuje z węglem chłonnym (ok. 30 g), sączy i do przesącza dodaje 55—57,5 g 30%-ego, czystego HCl. Wydzielone kryształy odsącza się i ostatecznie krystalizuje z wody. Wydajność 38,5 g, czyli ok. 35% teorji.

Kwas p-oksyfenyloarsinowy krystalizuje się z kwasu octowego lodowatego w postaci słupków żółtawych. P. t. 173—174°.

3. Z f e n o l u

Do kolby o dnje okrągłem, zaopatrzonej w mieszadło, wlewa się 22 g fenolu kryst. i 36 g kwasu arsenowego ($H_3AsO_4 \cdot H_2O$), zmielonego w moździerzu na proszek. Po uruchomieniu mieszadła kolbę ogrzewa się ostrożnie palnikiem gazowym do temp. 150° i gdy nastąpi gwałtowna reakcja, płomień gasi. Skoro reakcja uspokoiła się, wówczas wznowia się ogrzewanie i utrzymuje temp. 150° w ciągu 6 godzin (łaźnia olejowa). Następnie usuwa się mieszadło, chłodzi masę reagującą do 80°, dodaje 100 ccm wody o tej samej temp. i miesza w ciągu 1/2 godziny. Płyn syfonuje się do zlewki, sączy i odparowuje w próżni do konsystencji syropu, poczem przenosi do krystalizatora i dosusza w próżni. Otrzymaną masę tłucze się w moździerzu, uciera z 50 ccm acetonu i odsącza. Wyciąg acetonowy odparowuje się w kolbie, pozostałość oleistą wylewa do krystalizatora i pozostawia na kilka dni. Masę częściowo zestaloną odsącza się. Otrzymany produkt można oczyścić z kwasu octowego lodowatego. Wydajność około 50%.

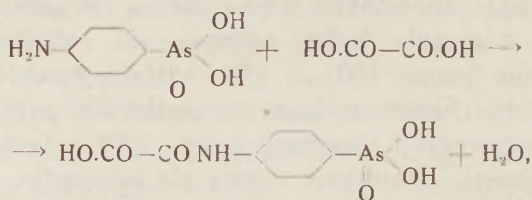
Kwas p-oksyo-m-nitro-fenyloarsinowy



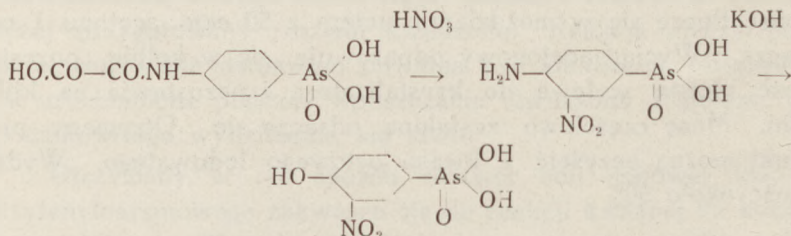
Do zlewki wlewa się 72 ccm kwasu siarkowego stężonego i chłodzi lodem do 0°, poczem, mieszając, dodaje powoli 20 g kwasu p-oksyo-fenyloarsinowego, utrzymując temp. w 0°. Następnie wkrapla się powoli mieszaninę nitrującą, złożoną z 5 ccm kwasu azotowego (c. wł. 1,4) i 5 ccm kwasu siarkowego stęż. Temp. 0° należy utrzymywać podczas całego okresu wkrapiania.

Po wkropleniu mieszaniny nitrującej temp. podnosi się do 10° i utrzymuje ją w ciągu 1 godziny. Po tym czasie roztwór wlewa się powoli do 350 g lodu, silnie mieszając. Po 2 dniach sączy się wytrącony kwas p-oksyo-m-nitrofenyloarsinowy, który otrzymuje się w postaci słupków żółto-cytrynowych. Wydajność 80⁰/₀.

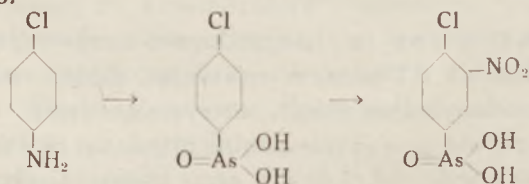
Przejsięcie od kwasu arsanilowego do kwasu p-oksyo-m-nitrofenyloarsinowego dokonać można również drogą okólną, zapewniającą lepsze wydajności. Proces polega na przemianie kwasu arsanilowego na pochodną szczawiową — kwas oksalilo-p-aminofenyloarsinowy (t. zw. oksalil):



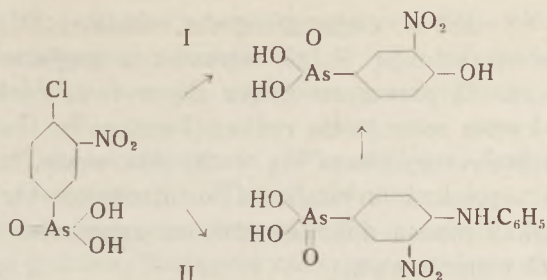
który w dalszym ciągu poddaje się nitracji na kwas m-nitro-p-amino-fenyloarsinowy, ten zaś działaniem ługu potasowego przemienia na pochodną fenylową:



Opisano również sposób otrzymywania kwasu p-oksyo-m-nitro-fenyloarsinowego z chloroaniliny¹⁾ polegający na przemianach w myśl reakcji, odbywających się według szematu następującego:



¹⁾ W. A. Izmailski i A. M. Simonow, Chimiko-farmaceutyczna promyślność, 1933, 317—26.



Podstawienie bezpośrednio chloru grupą OH według sposobu I zapomocą alkali daje 62—64% związku przekrystalizowanego. Według sposobu II otrzymuje się związek końcowy wolny od chloru, pozatem użyta do reakcji anilina zostaje zregenerowana. Przy zastąpieniu chloru przez resztę anilinową $\text{NH.C}_6\text{H}_5$ otrzymuje się 86%, w stadjum następnem zaś 80—90%, ogółem 73% wytworu bardzo czystego.

p-Chloroanilina. — 157,5 g p-nitro-chlorobenzenu wprowadza się w ciągu 3 godzin do wrzącej mieszaniny 85 g chlorku sodowego w 750 ccm wody i 270 g wiórków żelaznych. Po ukończonej reakcji wytwór destyluje się z parą wodną i krystalizuje z benzenu lub toluenu. P. t. 70—70,5°. Wydajność 89—92%. Redukcja zapomocą żelaza i kwasu solnego daje wydajność niższą o 4 do 8%. Kwas p-chloro-fenylarsinowy otrzymuje się z chloroaniliny sposobem Schmidt-Bartha z wydajnością 80%.

Kwas m-nitro-p-chloro-fenylarsinowy. — 70,8 g kwasu p-chloro-fenylarsinowego rozpuszcza się w 275 ccm kwasu siarkowego stęż., wprowadza pod mieszadłem 33,5 g azotanu potasowego, ogrzewa w ciągu 3 godz. na łaźni wodnej, wylewa do mieszaniny 500 g lodu i 250 ccm wody, pozostawia na 12 godz. i sączy. Wydajność 90%. Wbrew brzmieniu patentu niemieckiego 285604, oraz zgodnie z doniesieniem H. J. Barbera¹ nawet przy nadmiarze 20% azotanu potasowego w reakcji nie tworzy się dwunitropochodna wcale.

Kwas m-nitro-p-oksy-fenylarsinowy. — a). Warunki najkorzystniejsze: 14 g kwasu m-nitro-fenylarsinowego, rozpuszczonego w 50 g ługu potasowego 40%-ego, ogrzewa się pod mie-

¹). Soc. 1929, 471—76.

szadłem do 85—88° w ciągu 10 godz., dodaje 30 ccm wody i 25 ccm kwasu solnego (1,14), ogrzewa z węglem chłonnym do 80° i sączy. Z przesączu strąca się wytwór reakcji, dodając 15 ccm kwasu solnego do reakcji kwaśnej na kongo. Odśadczone kryształy rozpuszcza się w 80 ccm wody, stosując do odbarwienia węgiel, i krystalizuje ostatecznie. Oczyszczania wytworu reakcji można dokonać również zapomocą jego przemiany na sól trójpotasową.

B). **Kwas o-nitro-dwufenylamino-p-arsinowy.** — 14 g kwasu m-nitro-p-chloro-fenylarsinowego rozpuszcza się w 50 ccm 1,0-n ługu sodowego i ogrzewa do wrzenia w ciągu 10 godzin pod mieszadłem z 18,5 g aniliny. Nadmiar aniliny odpędza się z parą wodną i wytwór reakcji krystalizuje z alkoholu w celu uwolnienia od związku wyjściowego nieprzereagowanego. Związek otrzymany w ten sposób zmydla się, ogrzewając go z ługiem sodowym do 80—85°, przyczem tworzy się związek pożądaný.

1. **Oksalil.** — 44 g kwasu arsanilowego i 50 g kwasu szczawiowego (o 2 cząst. wody krystal.) uciera się na proszek i starannie miesza. Mieszanicę, rozpostartą cienką warstwą na blasze, suszy się w 120° w celu usunięcia większej części wody. Po ponownem sproszkowaniu mieszanicę ogrzewa się w naczyniu emaljowanym w łaźni olejowej najpierw do temp. 130—140°, potem zaś do 160°. Stopi się ona na masę porowatą, twardą i szarą. Po ostygnięciu masę proszkuje się, zalewa 600 ccm wody i 60 ccm kwasu solnego w celu rozpuszczenia wolnego kwasu arsanilowego. Ciecz sączy się w celu oddzielenia osadu, który rozpuszcza się w 150 ccm wody i 40 ccm ługu sodowego 10,0-n. Roztwór sączy się ponownie i z przesączu strąca oksalil, dodając 50 ccm kwasu solnego. Osad odśacza się, opłukuje wodą i suszy. Wydajność 70—80%.

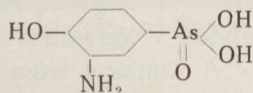
2. **Kwas m-nitro-p-amino-fenylarsinowy.** — 58 g oksalilu suchego rozpuszcza się w 300 g kwasu siarkowego stęż. wolnego od bezwodników siarkawego i siarkowego. Podczas rozpuszczania naczynie należy z zewnątrz chłodzić, aby temp. mieszaniny nie przekraczała 25°. Otrzymuje się roztwór przejrzysty o zabarwieniu złocisto-brunatnem. Przygotowawszy mieszanicę ni-

trującą z 18 g kwasu azotowego (c. wł. 1,4) i 13 ccm stęż. kwasu siarkowego¹, wkrapla się ją pod mieszadłem do roztworu oksalilu w kwasie siarkowym, oziębionego z zewnątrz lodem do 0—3°, zważając, by przez cały czas nitracji temp. mieszaniny nie przekroczyła 10°. Najlepiej jest utrzymywać temp. na wysokości 6°. Wkraplanie mieszaniny nitrującej trwa około 2 godzin, poczem utrzymuje się mieszadło w ruchu jeszcze w ciągu godziny. Następnie mieszaninę wylewa się do 600 ccm wody, ogrzanej do 30—40°, ogrzewa do wrzenia w ciągu półtorej godziny i pozostawia do krystalizacji na przeciąg 2—3 dni. Z roztworu krystalizuje się kwas p-amino-m-nitro-fenylarsinowy w postaci słupków zabarwionych żółto. Odsącza się go, opłukuje wodą i suszy. Wydajność około 80%.

3. **Kwas p-oksy-m-nitro-fenylarsinowy.** — 50 g kwasu p-amino-m-nitro-fenylarsinowego rozpuszcza się w zlewce w 150 ccm ługu potasowego 36°Bé i ogrzewa na łaźni wodnej aż do całkowitego ulotnienia się amonjaku. Grupa aminowa zostaje przytem zrzucona i zastąpiona przez wodorotlenową, uwolniony amonjak uchodzi. Koniec reakcji rozpoznaje się zapomocą próbnego dwuazowania małych ilości cieczy i sprzęgania dwuazonu na bibule z jakimkolwiek składnikiem biernym na barwnik; stosuje się np. roztwór soli R, dającej barwnik czerwony. Brak grupy aminowej stwierdza się po braku plamy barwnej na bibule.

Ogrzewanie na łaźni trwa do 5 godzin. Mieszaninę pozostawia się do następnego dnia, lub nawet na dwa dni, poczem wydzieloną sól trójpotasową kwasu odsącza i wymywa ługiem potasowym tej samej mocy. Sól tę rozpuszcza się w 300 ccm wody, wytrząsa roztwór z węglem chłonnym, sączy i z przesączu strąca kwas wolny, dodając kwasu solnego do reakcji kwaśnej na kongo. Roztwór pozostawia się do krystalizacji na przeciąg 2 dni, poczem osad odsącza, opłukuje wodą i suszy. Wydajność 80%.

Kwas p-oksy-m-amino-fenylarsinowy

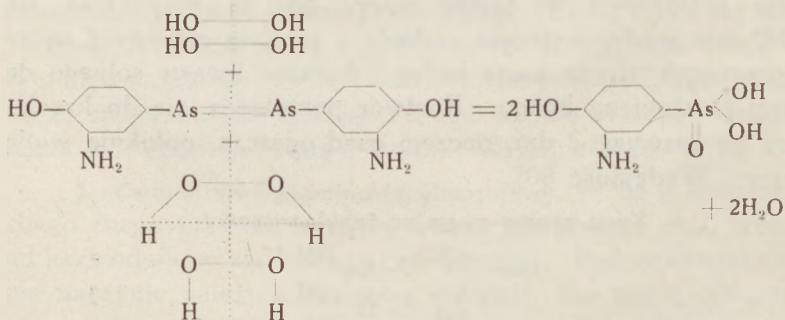


¹). Zasadniczo bierze się kwasu azotowego nieco mniej niż wypada z obliczenia teoretycznego (ok. 95%), aby uniknąć tworzenia się związku dwunitrowego.

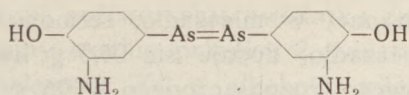
a). Redukcja nitrozwiązku wodorosiarczynie-
nem sodowym. — 66 g kwasu nitro-fenilo-arsinowego roz-
puszcza się 700 ccm wody i 125 ccm ługu sodowego 2-n. Do
otrzymanego roztworu dodaje się małemi partjami 130—140 g
bezwodnego wodorosiarczynu sodowego. W razie potrzeby roz-
twór chłodzi się z zewnątrz zimną wodą, aby zapobiec ogrze-
waniu się go powyżej 30°. Koniec reakcji poznaje się po
zupelnem odbarwieniu się roztworu, który z początku jest żółty.
Następnie, stale mieszając, oziębia się roztwór do 0°, przyczem
następuje krystalizacja kwasu p-oksy-m-amino-feniloarsinowe-
go, zwłaszcza gdy roztwór uprzednio zaszcześcić niewielką ilo-
ścią związku gotowego.

b). Otrzymanie kwasu p-oksy-m-amino-fenilo-
arsinowego przez utlenienie zasady arseno-
benzenowej. — 7,32 g dwuoksy-dwuamino-arsenobenzenu
(t. zw. zasada salwarsanowa, której otrzymywanie podano niżej)
rozpuszcza się w 120 ccm ługu sodowego 1-n, poczem do cie-
czy, mieszanej bardzo energicznie, wkrapla się 10%-wy nadtle-
nek wodoru aż do zaniku żółtego zabarwienia. Zamiast ilości
teoretycznej, ok. 28 ccm nadtlenku, w praktyce wystarcza 25 ccm.
Roztwór przesącza się i dodaje doń 15,6 ccm kwasu solnego
(c. wł. 1,12), poczem następuje energiczna krystalizacja kwasu
p-oksy-m-amino-feniloarsinowego. Wydajność 6,2 g, czyli około
66,5% teorii.

Przebieg reakcji utleniania zasady przedstawia równanie:

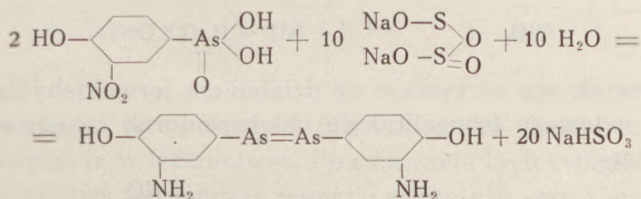


p,p'-Dwuoksy-m,m'-dwuamino-arsenobenzen



Sposób 1.—Związek ten otrzymuje się przez redukcję kwasu p-oksy-m-nitro-fenylarsinowego wodorosiarczynem sodowym w obecności chlorku magnezowego albo octanu sodowego. Do zlewki mieszczonej w łaźni wodnej i zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne wlewa się 2 l wody, w której rozpuszcza się 300 g wodorosiarczynu. Po rozpuszczeniu dolewa się roztwór 60 g chlorku magnezowego w 200 ccm wody. Do mieszaniny tej wlewa się roztwór 26 g (0,1 mola) kwasu p-oksy-m-nitro-fenylarsinowego w 200 ccm 10⁰-ego roztworu sody. Mieszaninę reagującą ogrzewa się do 60⁰, uruchomiwszy mieszadło i temp. tę utrzymuje w ciągu 3—4 godzin. Koniec reakcji poznaje się po tem, iż próbka roztworu, oziębiona, starannie przesączona, zagotowana i oziębiona ponownie, nie wydziela osadu żółtego. Powstać może co najwyżej bardzo słaba opalescencja. Po ukończeniu redukcji zmienia się wodę w łaźni na zimną i pozostawia na noc. Następnego dnia dekantuje się ciecz, osad odsącza i wymywa wodą. Wytwór reakcji — zasada arsenobenzenu — ma postać żółtej pasty i służy jako podstawa do wyrobu różnych pochodnych stosowanych w lecznictwie. Zawartość związku stwierdza się w niej według zawartości arsenu, oznaczonej przez miareczkowanie jodem.

Proces redukcji odbywa się stosownie do równania:



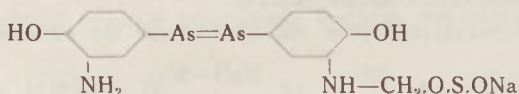
Odbywa się równocześnie redukcja grup nitrowych, redukcja reszt kwasu arsenowego i kondensacja dwu cząsteczek za pośrednictwem atomów arsenu.

Sposób 2.—344 g wodorosiarczynu sodowego rozpuszcza się w 160 g wody, do której dodano przedtem 7,5 g toluenu. Roz-

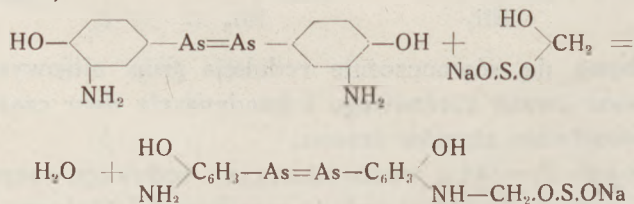
twór sączy się szybko i wraz z toluenem przenosi do kolby na 2,5 l, zaopatrzonej w mieszadło, termometr i wkraplacz. Uruchomiwszy mieszadło, dodaje się 25,5 g kwasu p-oksy-m-nitro-fenylarsinowego, rozpuszczonego w 96 g ługu sodowego 8₀^o-ego. Mieszaninę, wciąż pod mieszadłem, ogrzewa się w ciągu 3 godzin do temp. 55—60°. Po ukończonej redukcji mieszaninę pozostawia się na noc, następnego dnia ciecz dekantuje, osad odsąca, wymywa wodą, przenosi do zlewki, zaopatrzonej w mieszadło, dolewa 20 g alkoholu i doskonale rozbija. Do zawiesiny dodaje się 5-n alkoholowego roztworu kwasu solnego do reakcji słabo kwaśnej (na kongo), w przybliżeniu ok. 32,5 g, i mieszaninę sączy. Zawartość zasady arsenobenzenowej oznacza się przez miareczkowanie jodem. Wydajność ok. 16 g, czyli 90% teorji.

Chlorowodorek zasady arsenobenzenowej wyosobnić można, dolewając do przesączonego roztworu alkoholowego eteru bezwodnego mocno oziębionego. Strącają się wówczas bladeżółte, drobne kryształki chlorowodoru p,p₁-dwu-oksy-m,m₁-dwuamino-arsenobenzenu. Kryształy odsąca się, wymywa eterem i suszy w eksikatorze próżniowym nad kwasem siarkowym. Chlorowodorek przechowywać należy w rurkach szklanych zatopionych.

p,p₁-Dwuoksy-m-amino-m₁-amino-metyleno-sodosulfoksylian arsenobenzenowy

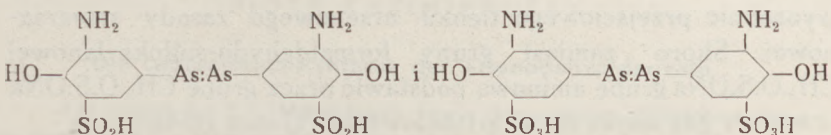


Związek ten otrzymuje się działaniem formaldehido-sulfoksylianu sodowego (rongalitu) na chlorowodorek zasady arsenobenzenowej:



Do kolby litrowej, zaopatrzonej w mieszadło i termometr, nalewa się roztwór chlorowodoru zasady arsenobenzonowej, otrzymany według przepisu 2, podanego w paragrafie poprzednim. Dodawszy 200 g alkoholu, mieszaninę ogrzewa się na łaźni wodnej do 30° i przy tej temp. dodaje 14,7 g rongalitu. Mniej-więcej w ciągu godziny odbywa się skłębienie utworzonego związku na zlepek. Dobywa się go z kolby i uciera w moździerzu na proszek, do którego dodaje się 12,5 g ługu sodowego 8%-ego. W ten sposób przemienia się wolny kwas na sól sodową, dodając 1,5 g chlorku sodowego. Roztwór przesącza się i cienkim strumieniem wlewa do 400 g alkoholu 96%-ego: strąca się sól sodowa wytworu reakcji. Odsącza się ją, wmywa alkoholem i eterem, wykonywając wszystkie czynności w atmosferze bezwodnika węglowego. Sól suszy się w próżni. Wydajność soli 13,8 g, czyli około 67,5% teorii.

Wymaganiem podstawowym dla pochodnych arsenobenzonowych jest ich czystość, posunięta do granic możliwych. Pochodne te bywają zanieczyszczone przez nieznaczne domieszki pewnych związków ubocznych, zależnie od sposobu wytwarzania. Badanie związków, otrzymywanych z pomocą wodorosiarczynu, wykazało domieszkę siarki w ilości od 1 do 3%. Siarka występować może w postaci grupy sulfoaminowej —NH.SO₃H, siarczynu zasady arsenobenzonowej, albo też obecna jest przy rdzeniu aromatycznym w postaci grup sulfinowej lub sulfonowej z powodu tworzenia się pochodnych:



Domieszki te są bardziej toksyczne niż preparaty stosowane w lecznictwie. Powstawanie tych związków siarkowych odbywa się podczas redukcji grupy nitrowej i arsenowej. Powolniejsze dolewanie związku nitrowego i szybszy bieg mieszadła zmniejsza szanse tworzenia się powyższych zanieczyszczeń. Istnieją też różne sposoby, pozwalające podczas wyrobu unikać tworzenia się domieszek toksycznych lub je usuwać, lecz przedmiot ten przekracza temat niniejszej pracy.

Jedną z przyczyn głównych, tłumaczących toksyczność preparatów, jest też ich wrażliwość na działanie tlenu. Prace zmierzające do udoskonalenia cząsteczki związku podstawowego doprowadziły do otrzymania związków odporniejszych na działanie tlenu. Stwierdzono, iż preparaty salvarsanowe w stanie suchym adsorbują tylko tlen z powietrza, nie wiążąc go chemicznie. Wbrew poglądom Ehrlicha, utrzymującego, iż pod działaniem tlenu pochodne arsenobenzenowe przeistaczają się na związki tlenoarsenowe i że tem tłumaczy się ich toksyczność, zwiększająca się na powietrzu, Maschmann¹ udowodnił, iż potęgowanie się toksyczności zależy nie od zmiany grup arsenowych, lecz od łatwego utleniania się ugrupowania orto-oksy-aminowego. Stwierdził on, iż zwłaszcza grupa aminometyleno-sulfoksylova —NH.CH₂.O.S.ONa u neosalvarsanu najbardziej podlega działaniu utleniającemu powietrza, co tłumaczy, iż w roztworze wodnym neosalvarsan i preparaty analogiczne utleniają się łatwiej, niż salvarsan.

Utlenianie się grupy arsenowej —As=As— ma również miejsce, lecz niejako w fazie następnej, po naruszeniu normalnego stanu cząsteczki, spowodowanego przez utlenienie się ugrupowania orto-oksy-aminowego. Z budowy związku takiego jasno wynika łatwa możliwość przekształceń śródcząsteczkowych, naruszających równowagę cząsteczki. Maschmann stwierdził, iż pod działaniem tlenu na salvarsan wyosobnić można do 7% kwasu m-amino-p-oksyfenylo-arsinowego, lecz nie zdołał wyosobnić przejściowego tlenku arsenowego zasady salvarsanowej. Skoro zamiast grupy formaldehydo-sulfoksylovanowej CH₂.O.S.ONa grupę aminową podstawić przez grupę CH₂.O.S.ONa to znaczy gdy siarka dwuwartościowa zastąpiona zostanie $\overset{\text{O}}{\parallel}$ przez czterowartościową, to uzyskuje się związek, nazywany salvarsanem siarczynowym (Sulfarsenol). Preparat ten jest znacznie odporniejszy na działanie tlenu, niż neosalvarsan. Przy podstawieniu obu grup aminowych przez takie grupy otrzymuje się związek jeszcze trwalszy, zwany myosalvarsanem, znacznie mniej toksyczny niż salvarsan.

¹). B. 59, 1142, 1148 (1926).

W zakończeniu pozwalam sobie podziękować p. Dyr. d-rowsi M. Dominikiewiczowi za uzupełnienia i uwagi które pozwoliły nieco rozszerzyć temat pracy.

Laborat. Zakł. Chemicznych „Hydrox”
Sp. z o. o.

Piśmiennictwo

1. *Barrowcliff, Pyman, Remfry*, Soc. 93, 1895. 2. *Barth.*, pat. niem. 250264. 3. *Bechamp*. C. r. 56, 1172 (1863). 5. *L. Benda i R. Kahn*. B. 41, 1672. 5. *L. Benda i A. Bertheim*, B. 44, 3445. Pat. niem. 205616, C. 09, I, 807. 6. *Bertheim*, B. 41, 1854, pat. niem. 205449, C. 09, I, 600. Pat. niem. 223796, C. 10, II, 517. 7. *Dr A. Bertheim*. Handbuch der organ. Arsenverbind. 8. *P. Ehrlich i A. Bertheim*. B. 40, 3292 (1907). B. 45, 756 (1912). 9. *Fargher i Pyman*. Soc. 117, 375 (1920). 10. *Klinger i Kranz*. A. 249, 147 (1888). 11. *Koher*, Soc. 41, 445 (1919). 12. *Landsberg*. B. 23, 1454 (1890). 13. *Raiziss i Gavron*. Organic. arsen. comp. 276. 14. *Rober*. C. 1926, I, 1211. 15. *E. Schmitz*. B. 47, 363 (1914). A. 421, 173 (1920). 16. *Schmidt*. Die aromat. Arsenverbind. 49. 17. *Shwytzer*. Die Fabrik. pharm. u chem. techn. Prod. 164. 18. *Ullmann*. Enzyklop., I, str. 605, 606. 19. *B. Załkind*. C. 1929, 727. 20. *Organic Syntheses*, collect. vol. I. 63. Patenty: Pat. niem. 224953, 250264, 245756, 260235. Pat. Franc. X, 1249, 1254. 205616, IX, 1040; 219210, IX, 1033. Pat. Am. 13848, 1704106 (1929). Pat. Ang. 142947 (1919). Pat. Ros. 23361 (1931): *Kirchof, Karuzina i Szewielkina*.

Zusammenfassung

PIOTR KAZIMIERCZAK

Die Laboratoriumssynthese der Arsenobenzolderivate

Auf Grund der Literaturangaben sowie den eigenen Betriebserfahrungen beschreibt der Verfasser die systematische Darstellung der einzelnen organischen Arsenverbindungen, die sich auf dem Wege: Arsanilsäure — Arsenobenzolbase und Sulfoxylatverbindungen befinden. Der Laufgang der Synthese ist den präparativen Laboratoriumszwecken angepasst.

Chemisches Lab. der Firma
„Hydrox” G. m. b. H. in Warschau

S. JURKOWSKI i A. RAUSCH

Analiza wody mineralnej ze Zdroju Józefa w Krynicy

Zdrój Józefa, zwany dawniej Zdrojem Dudzika I, należy do starszych źródeł krynickich. Znajduje się on po prawej stronie drogi, prowadzącej do Tylicza. Stąd odprowadza się zeń wodę rurami do ozdobnego pawilonu, wybudowanego w 1923 r. na Janówce. Początkowo źródło ten ujęto w cembrzynę drewnianą, którą w 1900 r. zastąpiono kamionkową. Dopiero w r. 1916 ujęto go w sposób nowoczesny, dzięki czemu wydajność źródła podniosła się znacznie: z 6453 l przy ujęciu kamionkowym (1900) do 24480 l na dobę przy ujęciu obecnym (1916).

Pierwszej analizie chemicznej wody ze Zdroju Józefa dokonał K. Olszewski¹ w 1878 r., wtedy właśnie, kiedy źródło ten ujęty był w cembrzynę drewnianą i nie miał jeszcze uregulowanego odpływu. Po zastąpieniu cembrzyny drewnianej kamionkową zbadał wodę ze Zdroju Józefa I. Lemberger² w 1900 r., a po nowoczesnym ujęciu źródła L. Marchlewski³ w 1916 r. Obecna, czwarta analiza pełna, wykonana po upływie lat 19-tu od poprzedniej, jest przedmiotem niniejszej publikacji.

Analizę wykonano, wzorując się w ogólności na pracach R. Freseniusa⁴ i L. Grünhuta⁵ i korzystając równocześnie w pewnych przypadkach z metod analitycznych bardziej nowoczesnych. W toku analizy nie ujawniły się szczegóły godne uwagi z punktu widzenia analitycznego. Stężenia poszczególnych składników oraz wzajemne ich ustosunkowanie w wodzie badanej były tego rodzaju, że przyjętą ogólnie i znaną oddawna metodykę badań można było bez żadnych trudności i zastrzeżeń stosować. Opisywanie więc przebiegu analizy z tego względu uznano za zbędne.

¹). Z. Wąsowicz, Krynica i jej źródła lecznicze. S. 222 (1925). ²). Tamże, s. 223. ³). Tamże, s. 225. ⁴). R. Fresenius, Quantitative chem. Analyse. B. 2. S. 185—240. ⁵). J. König, Untersuchung von Nahrungsmitteln und Gebrauchsgegenständen. B. III. T. 3. S. 596—718.

Materiał analityczny przedstawiały próby wody pobrane przez Zarząd Zakładu Zdrojowego w Krynicy dn. 12.IV—35 r w 2 balony szklane 60-cio litrowe i kilkadziesiąt starowanych przez nas flaszek jenajskich z korkami doszlifowanemi różnej objętości (0,25—5 l).

Wodę z balonów użyto do oznaczeń cech fizycznych (z wyjątkiem ciężaru właściwego), litu, baru, strontu, jodu, bromu, azotanów i amonjaku, wodę z butelek zaś do oznaczeń pozostałych. Ciężar właściwy oznaczono w próbie wody oddzielnej, pobranej bezpośrednio u źródła do piknometru na 250 ccm z szyjką kalibrowaną. Piknometr został napełniony również przez Zarząd Zdrojowiska według przesłanych przez nas wskazówek.

Oznaczenia ciężaru właściwego dokonano natychmiast po otrzymaniu piknometru. W tej samej próbie wody oznaczono wykładnik stężenia jonów wodorowych P_H metodą elektrometryczną.

Z uwagi na istnienie we wszystkich naczyniach osadów, powstałych wskutek zmian, zachodzących w wodzie, podane niżej wartości poszczególnych cech fizycznych nie dają ścisłego pojęcia o własnościach wody, tryskającej ze źródła; byłoby to możliwe tylko przy wykonaniu niezbędnych pomiarów bezpośrednio przy źródle. Oznaczenia ogólnej zawartości dwutlenku węgla rozpuszczonego w wodzie zaniechano zupełnie, do tego bowiem celu wodę mineralną pobiera sam analityk we flaszki, zawierające określoną ilość roztworu KOH celem związania wolnego CO₂ dla uniknięcia strat jego w czasie przewozu do laboratorium. W danym przypadku, a wogóle przy szczawach oznaczenie ogólnej ilości rozpuszczonego CO₂ niema dla dobra analizy istotnego znaczenia. Do wyczerpującego bowiem zestawienia jej wyników wystarczy chemikowi stwierdzić jakościowo obecność wolnego dwutlenku węgla w wodzie. Ilościowe oznaczenie CO₂ ogólnego jest bezwzględnie potrzebne z punktu widzenia analityka jedynie w przypadku wód mineralnych słabo wysyconych bezwodnikiem węglowym. Bez tego niemożliwe jest bowiem sprecyzowanie wyników analitycznych w sposób ściśle odtwarzający stan pewnych soli względnie jonów w wo-

dzie. Aczkolwiek podkreślono wyżej, iż w przypadku szczaw znajomość wolnego CO₂ rozpuszczonego w wodzie jest zbędna dla celów analitycznych, oznaczenia tego nie powinno się jednak zaniedbywać. Ma ono bowiem poza znaczeniem naukowo przyrodniczym dużą wartość z punktu widzenia stosowania wody do picia lub przygotowania jej do kąpieli leczniczych. W ogólności więc oznaczenie wolnego CO₂ rozpuszczonego w wodzie w każdym wypadku jest pożądane. Wynika stąd konieczność poczynienia starań przez zarządy wszelkich zdrojowisk, decydujących się na analizy swoich wód, aby niezbędne pomiary mogły być wykonywane bezpośrednio przy źródle. Poza własnościami fizycznymi i ogólnym CO₂ analityk znajdujący się na miejscu miałby możliwość oznaczyć również gazy rozpuszczone i zanalizować gazy ulatniające się z wody.

Wartości cech fizycznych, podane w tablicy I-ej, są oznaczone doświadczalnie, wyjątek stanowi tylko średni stopień dysocjacji soli rozpuszczonych w wodzie, który obliczono według wzoru H. Hintza i L. Grünhuta¹.

Wartość tę podano jedynie dla wody oryginalnej, obliczenie bowiem średniego stopnia dysocjacji soli w wodzie per-

TABELA I

Cechy ogólne	Wody oryginalnej	Wody permanentnej
Fizyczne:		
Ciężar właściwy d_{15}	1,000883	0,999564
Przewodnictwo elektr. wł. λ_{15}	$14.031 \cdot 10^{-4}$	$5,55 \cdot 10^{-4}$
Obniżenie temp. krzepnięcia Δ	0,053 ⁰	0,010 ⁰
Chemiczne:		
Średni stopień dysocjacji α	0,749	—
Wykładnik jonów wodorowych P_H . . .	6,84	7,41
Sucha pozostałość w 180 ⁰ w g/kg . . .	0,91136	0,36332
Siarczanowa pozostałość w g/kg	1,17005	0,42264
Alkaliczność ogólna w cem 1-n HCl/kg	14,7	3,72
„ stała „ „	0	0

¹). J. König. B. III. T. 3. s. 716.

manetnej¹ wymagało znajomości stężeń poszczególnych jonów w niej zawartych. W tablicy tej zamieszczono również cechy ogólne chemiczne.

W tablicy II podano wyniki analizy chemicznej ilościowej w gramach (g), molach miligramowych (m-mg) i równoważnikach miligramowych (r-mg) na 1 kg wody badanej. Nadto w kolumnie ostatniej podano t. zw. procenty równoważnikowe ($\frac{0}{0}$ równoważnikowe) t. zn. wartości stosunków liczby równoważników poszczególnych katjonów, względnie anjonów, do sumy równoważników wszystkich katjonów, względnie anjonów.

Wreszcie, jak zwykle, w tablicy III-ciej podano zawartości poszczególnych soli w 1 kg wody. Powiązania jonów na

TABELA II

1 kg wody zawiera	g	m-mg	r-mg	% równoważnik.
Jonu potasowego (K ⁺)	0,001877	0,0480	0,0480	0,28
„ sodowego (Na ⁺)	0,007939	0,3452	0,3452	2,03
„ litowego (Li ⁺)	0,000033	0,0048	0,0048	0,03
„ wapniowego (Ca ⁺⁺)	0,28269	7,055	14,11	82,81
„ barowego (Ba ⁺⁺)	0,000138	0,0010	0,0020	0,01
„ magnezowego (Mg ⁺⁺)	0,026813	1,1025	2,2050	12,94
„ żelazawego (Fe ⁺⁺)	0,007982	0,1429	0,2859	1,68
„ manganawego (Mn ⁺⁺)	0,000898	0,0164	0,0327	0,19
„ glinowego (Al ⁺⁺⁺)	0,000046	0,0017	0,0051	0,03
			17,0387	100,00
„ chlorowego (Cl ⁻)	0,00706	0,1991	0,1991	1,17
„ bromowego (Br ⁻)	ślady	—	—	—
„ jodowego (J ⁻)	0,000002	0,00001	0,00001	0,00
„ siarczanowego (SO ₄ ^{''})	0,095945	0,9989	1,9977	11,72
„ hydrofosforanowego (HPO ₄ ^{''})	ślady	—	—	—
„ dwuwęglanowego (HCO ₃ ['])	0,90548	14,8418	14,8418	87,11
	1,336903	24,7573	17,0386	100,00
Kwasu m-krzemowego (H ₂ SiO ₃)	0,039158	0,5015		
Razem	1,376061	25,2588		

¹). T. Touplain. Analyse générale des eaux S. 13 (1922). Porównaj też u Jurkowskiego „Archiwum Chemji i Farmacji T. I. s. 85 (1934).

sole dokonano według zasad, podanych w „Deutsches Bäderbuch”.

TABELA III

<i>1 kg wody zawiera</i>	<i>Wzór chemiczny</i>	<i>g</i>
Chlorku potasowego	KCl	0,003579
„ sodowego	NaCl	0,008833
Jodku sodowego ,	NaJ	0,000002
Siarczanu sodowego	Na ₂ SO ₄	0,013786
„ wapniowego	CaSO ₄	0,122410
„ glinowego	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,000289
Dwuwęglanu litowego . . .	LiHCO ₃	0,000324
„ wapniowego	Ca(HCO ₃) ₂	0,99777
„ barowego	Ba(HCO ₃) ₂	0,000261
„ magnezowego	Mg(HCO ₃) ₂	0,16134
„ żelazowego	Fe(HCO ₃) ₂	0,025422
„ manganowego	Mn(HCO ₃) ₂	0,002894
Kwasu m-krzemowego . . .	H ₂ SiO ₃	0,039158
	Razem .	1,37607

Pozatem ślady bromków i fosforanów

TABELA IV

<i>Sole zawarte w pozostałości suchej</i>	<i>Wzór chemiczny</i>	<i>g/kg</i>
Chlorku potasowego	KCl	0,003579
„ sodowego	NaCl	0,008833
Jodku „	NaJ	0,000002
Siarczanu „	Na ₂ SO ₄	0,013786
„ wapniowego	CaSO ₄	0,122410
Węglanu litowego	Li ₂ CO ₃	0,000176
„ wapniowego	CaCO ₃	0,61599
„ barowego	BaCO ₃	0,000198
„ magnezowego	MgCO ₃	0,092963
Tlenku glinowego	Al ₂ O ₃	0,000086
„ żelazowego	Fe ₂ O ₃	0,011412
„ manganowo-manganowego	Mn ₂ O ₄	0,001247
Kwasu m-krzemowego	H ₂ SiO ₃	0,039158
	Razem .	0,90984

W celu sprawdzenia dokładności analizy obliczono na podstawie wyników podanych wyżej pozostałość suchą i siarczanową i porównano znalezione wartości z otrzymanymi doświadczalnie. Obliczenie to unaocznia tablica IV-ta dla pozostałości suchej i tablica V-ta dla pozostałości siarczanowej.

TABELA V

<i>Sole w pozostałości siarczanowej</i>	<i>Wzór chemiczny</i>	<i>g/kg</i>
Siarczanu potasowego	K_2SO_4	0,004183
„ sodowego	Na_2SO_4	0,024519
„ litowego	Li_2SO_4	0,000262
„ wapniowego	$CaSO_4$	0,9604
„ barowego	$BaSO_4$	0,000235
„ magnezowego	$MgSO_4$	0,132720
„ manganowego	$MnSO_4$	0,002469
Tlenku żelazowego	Fe_2O_3	0,011412
„ glinowego	Al_2O_3	0,000086
Kwasu m-krzemowego	H_2SiO_3	0,039158
	Razem .	1,175444

Zestawienie wyników bezpośrednio znalezionych i obliczonych na podstawie analizy unaocznia tablica VI-ta.

TABELA VI

<i>Własności ogólne</i>	<i>bezpośrednio znalezione</i>	<i>obliczone</i>
Alkaliczność ogólna	14,7	14,8418 ¹⁾
„ stała	0,00	0,0048 ¹⁾
Pozostałość siarczanowa	1,17005	1,175444
„ sucha w 180°	0,91136	0,90984

Według analizy niniejszej woda ze Zdroju Józefa jest szczywą wapniową z domieszką siarczanu wapniowego i dwuwęglanów magnezowego i żelazowego. Cechuje ją zupełny brak węglanów metali alkalicznych. Zresztą w metale te jest wogóle bardzo uboga.

¹⁾ Alkaliczność ogólna w danym przypadku odpowiada liczbie r-mg/kg jonu HCO_3' , alkaliczność stała zaś liczbie r-mg/kg jonu HCO_3' , związanego z metalami alkalicznymi.

Następnie podajemy zestawienie wszystkich czterech dotychczas wykonanych analiz ze Zdroju Józefa w Krynicy. Celowo pozatem rozbijamy zestawienie to na dwie części. W części pierwszej (tablica VII) podajemy wyniki powyższych analiz w formie jonowej w gramach na 1 kg wody, w części drugiej zaś (tablica VIII) w procentach równoważnikowych. Pozwoli to z jednej strony łatwiej uwidocznic różnice jakościowe i ilościowe poszczególnych jonów, z drugiej zaś ocenic wodę omawianą z punktu widzenia chemicznego. Stwierdzono już nieraz, iż zdroje z biegiem czasu podlegać mogą daleko idącym nawet zmianom. Zmieniać się może nie tylko stężenie ogólne rozpuszczonych w wodzie soli, ale również i stężenie poszczególnych składników. Zależnie od charakteru tych zmian źródło może na przestrzeni pewnego czasu dostarczać wodę o stałej, większej lub mniejszej zawartości ogólnej soli, ale chemicznie

TABELA VII

Woda zawiera:	g/kg			
	w/g Olszewskiego (1878)	w/g Lembergera (1900)	w/g Marchlewskiego (1916)	w/g analizy obecnej (1935)
Jonu potasowego (K ⁺)	—	0,002214	0,00214	0,001877
„ sodowego (Na ⁺)	0,01064	0,007642	0,01644	0,007939
„ litowego (Li ⁺)	—	—	ślady	0,000033
„ wapniowego (Ca ⁺⁺)	0,17632	0,14550	0,28370	0,28269
„ barowego (Ba ⁺⁺)	ślady	0,000537	—	0,000138
„ magnezowego (Mg ⁺⁺)	0,02752	0,021413	0,02562	0,026813
„ żelazawego (Fe ⁺⁺)	0,013556	0,012281	0,01568	0,007982
„ manganawego (Mn ⁺⁺)	—	—	—	0,000898
„ glinowego (Al ⁺⁺⁺)	—	0,000106	—	0,000046
„ chlorowego (Cl ⁻)	ślady	0,0012	0,00821	0,00706
„ bromowego (Br ⁻)	—	—	—	ślady
„ jodowego (J ⁻)	—	—	—	0,000002
„ siarczanowego (SO ₄ ^{''})	—	0,0041	0,01884	0,095945
„ hydrofosforanowego (HPO ₄ ^{'''})	—	—	—	ślady
„ dwuwęglanowego (HCO ₃ ['])	0,73280	0,59503	1,03560	0,90548
kwasy m-krzemowego (H ₂ SiO ₃)	0,04198	0,02350	0,03012	0,039158
R a z e m	0,96084	0,81352	1,43635	1,37607

zawsze do siebie podobną, jak również wodę o niezmiennej lub różnej zawartości ogólnej soli, ale chemicznie zupełnie odmienną. Przy ocenie tego stanu rzeczy decyduje nie znajomość poszczególnych stężeń jonowych, ale t. zw. procenty równoważnikowe jonów.

Dla porównania posługujemy się liczbami obliczonymi z wyników analizy Olszewskiego i Lembergera¹, podanych w postaci soli lub tlenków dla wody ze Zdroju Józefa, oraz analizą L. Marchlewskiego¹, podaną w postaci jonowej.

TABELA VIII

Nazwa jonów	%-%ów równoważnikowych			
	w/g Olszewskiego (1878)	w/g Lembergera (1900)	w/g Marchlewskiego (1916)	w/g analizy obecnej (1935)
Jonu potasowego (K')	—	0,58	0,31	0,28
„ sodowego (Na')	3,85	3,37	4,06	2,03
„ litowego (Li')	—	—	0,00	0,03
„ wapniowego (Ca ⁺⁺)	73,27	73,56	80,46	82,81
„ barowego (Ba ⁺⁺)	0,00	0,08	—	0,01
„ magnezowego (Mg ⁺⁺)	18,84	17,84	11,98	12,94
„ żelazawego (Fe ⁺⁺)	4,04	4,46	3,19	1,68
„ manganawego (Mn ⁺⁺)	—	—	—	0,19
„ glinowego (Al ⁺⁺⁺)	—	0,12	—	0,03
„ chlorowego (Cl')	0,00	0,34	1,32	1,17
„ bromowego (Br')	—	—	—	0,00
„ siarczanowego (SO ₄ '')	—	0,86	2,23	11,72
„ hydrofosforanowego (HPO ₄ '')	—	—	—	0,00
„ dwuwęglanowego (HCO ₃ ')	100,00	98,80	96,45	87,11

Jak widać z tablicy VII-ej w wynikach wszystkich czterech analiz występują pewne różnice, tak co do liczby składników, jak również co do ich stężeń. Przedewszystkiem uderzają różnice pomiędzy dwu pierwszemi a ostatniemi analizami. Według Olszewskiego i Lembergera woda ze Zdroju Józefa zawiera 0,96 i 0,81 g soli rozpuszczonych, według analiz ostatnich zaś 1,44 i 1,38 g/kg. Bezwątpienia niskie pierwotnie stężenie wody spowodowane było wadliwością ujęcia źródła (cem-

¹). Z. Wąsowicz, str. 222—225.

brzyna drewniana, później kamionkowa), dzięki czemu wody gruntowe rozcieńczały wodę zdrojową. Przemawia zatem chemiczne podobieństwo wody analizowanej w latach 1878 i 1900, które wyraźnie unaocznia tablica VIII. Nieznaczne tylko różnice u Lembergera mogą być wytlómaczone ulepszeniem metod analitycznych, bądź odmiennym składem wód zanieczyszczających źródło w obu przypadkach. Za pierwszą z tych ewentualności przemawia choćby brak danych co do zawartości potasu u Olszewskiego i zupełna zgodność znalezionej przez niego zawartości sodu z sumą sodu i potasu, znalezionych przez Lembergera; za drugą zaś — liczby podane przez obu tych autorów dla ogólnej ilości soli rozpuszczonych w wodzie. Prawdopodobnie Lemberger pobierał wodę do analizy w porze bardziej mokrej, niż Olszewski.

W związku z powyższem można twierdzić, iż Zródło Józefa w okresie czasu, dzielącym obie te analizy (1878—1900) nie podlegało żadnym zmianom. Cechowała go stałość tak pod względem zawartości ogólnej soli, jak i co do własności chemicznych. Inaczej jest już w drugim okresie działania źródła, datującym się od chwili ujęcia go według metod nowoczesnych (1916 r). W tym okresie woda w Zdroju Józefa, aczkolwiek zachowała stałość co do zawartości ogólnej soli (1,44 i 1,38 g/kg), zmieniła się jednak znacznie pod względem chemicznym. Z tablicy VIII-ej widzimy, że zawartość procentów równoważników sodu, żelaza i kwasu węglowego związanego znacznie zmalała; zmniejszenie to dla sodu i żelaza sięga prawie 50%. Wzrosła natomiast ilość siarczanów, wapnia i nieco magnezu, reszta składników nie uległa większym zmianom. W wyniku tych przesunięć zniknęły z wody dwuwęglany alkaliczne, zmniejszyła się zawartość dwuwęglanu wapniowego, przybyły zaś na ich miejsce spore ilości siarczanu wapniowego i nieco siarczanów alkalicznych. W związku z powyższem woda ze Zdroju Józefa przestała być szczawą żelazisto-wapniową za jaką ją dotychczas uważano. Zgodnie z dzisiejszemi pojęciami o klasyfikacji wód mineralnych jest ona szczawą wapniową z domieszką niedużych ilości dwuwęglanów magnezowego i żelazawego i zupełnie wolną od dwuwęglanów alkalicznych.

S. JURKOWSKI und A. RAUSCH

Analyse des Mineralwassers aus der Josephsquelle zu Krynica

Die Analysenresultate sind aus den Tafeln ersichtlich. Taf. I — Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des unveränderten Wassers und des Wassers mit permanenten Eigenschaften. Taf. II — Bestandteile des Wassers in Gr, Millimol-Mg-Aequivalenten auf 1 kg Wasser, sowie in %-Aequivalenten. Taf. III — Zusammensetzung des Wassers berechnet nach den in dem Deutschen Bäderbuche angenommenen Regeln. Die Genauigkeit der Analyse ist ersichtlich aus der Zusammenstellung der Kontrollbestimmungen mit Berechnungen der gefundenen Zahlen auf Salze, die in dem Trocken- sowie dem Sulfatrückstande enthalten sind (Taf. IV und V).

Das Vergleichen der jetzigen Analysenresultate mit den früheren Analysen, die von Olszewski (1878), Lemberger (1900) und Marchlewski (1916) ausgeführt worden sind, liess feststellen, das die chemische Zusammensetzung des Mineralwassers sich mit Lauf der Zeit änderte; das für dieses Wasser charakteristische Eisengehalt unter Norm, die für Eisenwässer angenommen sind ($\geq 0,1$ g Fe⁺⁺/kg) sinkte (Taf. VII und VIII).

Das Wasser aus der Josephsquelle ist als erdiger Eisensäuerling anerkannt. Nach heutigen Anschauungen über Klassifikation der Mineralwässer ist das untersuchte Wasser als Calcium-Säuerling frei von Alkalibicarbonaten und mit Zugemisch von geringen Mengen des Mg- und Fe-Bicarbonaten anzusehen.

Chemische Abteilung
des Staatl. Hygiene Instituts

ADAM SPORZYŃSKI

Przyczynek do poznania własności merkaptoli

Choć własności chemiczne merkaptoli są dość dobrze znane, w literaturze chemicznej znajdujemy zaledwie dwie prace, dotyczące rozkładu merkaptolu etylowego pod wpływem wyższej temperatury. Autorami pracy dawniejszej są Baumann i Fromm¹⁾. Według nich przy ogrzewaniu merkaptolu etylowego zachodzi w temp. 150° rozkład, przyczem powstaje lotna substancja o zapachu tioacetonu. Otrzymany destylat, wrzący poniżej 100°, składać się ma według wspomnianych autorów z siarczku

¹⁾. Baumann i Fromm. B. 22, 2592.

etylowego i tioacetonu, przyczem substancyj tych nie udało się im rozdzielić ze względu na zbliżone jakoby temperatury wrzenia.

Rozpad przebiegałby wobec tego następująco:



Do zupełnie innych wyników doszli Wiezevich, Turner i Per K. Frolich¹, którzy, ogrzewając merkaptol etylowy, dostrzegli rozkład już w 80°. Jako wytwór rozpadu powstawać ma według wspomnianych autorów siarczek izopropenyloetylowy obok merkaptanu etylowego :



Autorowie podają temp. wrzenia nienasyconego siarczku w granicach 105—115°, wnioskować zatem należy, że nie udało się im wyodrębnić go w stanie czystym.

Będąc zainteresowany możliwością otrzymania jednocząsteczkowego tioacetonu (który dotychczas nie był wyodrębniony), w razie gdyby rozkład zachodził zgodnie z obserwacjami Baumanna i Fromma, i zarazem dla sprawdzenia tych, tak rozbieżnych wyników, poddałem rozkładowi merkaptol etylowy, przyczem okazało się, że rozpad zachodzi zgodnie z przypuszczeniami autorów angielskich, t. zn. tworzy się siarczek izopropenyloetylowy obok merkaptanu etylowego, który udało mi się z całą pewnością zidentyfikować. W celu upewnienia się, czy rozkład ten jest cechą ogólną merkaptoli alifatycznych, przerobiłem to samo z merkaptolem butylowym, który ogrzewałem bądź bez dodatku obcych substancyj, bądź też z chlorkiem cynku. W pierwszym przypadku otrzymuje się wynik identyczny z poprzednim — siarczek izopropenylobutyłowy i merkaptan butylowy, w drugim zaś rozkład idzie jeszcze dalej, t. zn. nie tworzy się siarczku nienasycony, lecz powstaje merkaptan w ilości prawie dwukrotnie większej niż uprzednio; pozatem tworzą się wysokowrzące wytwory polimeryzacji.

¹). *Wiezevich, Turner i Per K. Frolich. J. Ind. Eng. Chem.* **25**, 295 (1933).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Merkaptol etylowy otrzymano przez kondensację merkaptanu etylowego i acetonu działaniem suchego chlorowodoru.

Do 30 g merkaptanu etylowego w 15 ccm czystego acetonu wpuszczano przy energicznem oziębianiu suchy chlorowódor aż do nasycenia. Po oddzieleniu górnej warstwy, dodaniu eteru, przedestylowano pozostałość pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano 21 g (54% wydajności) produktu wrzącego w 69—70°/11 mm o nieprzyjemnym zapachu „merkaptanowym“.

Ponieważ dane fizyczne, dotyczące tego związku, nie są w literaturze szczegółowo uwzględnione, uzupełniłem je, oznaczając gęstość i współczynniki załamania światła :

	$d \frac{16^{\circ}}{4^{\circ}} = 0.9496$		
		Znal.	Obl. ¹
$n \frac{16^{\circ}}{\alpha} = 1.49062$		$MR_{\alpha} = 50.06$	49.83
$n \frac{16^{\circ}}{D} = 1.49392$		$MR_D = 50.35$	50.13
$n \frac{16^{\circ}}{\beta} = 1.50256$		$MR_{\beta} = 51.09$	50.82
$n \frac{16^{\circ}}{\gamma} = 1.50973$		$MR_{\gamma} = 51.71$	51.44

Rozkład merkaptolu etylowego (21 g) wykonano w kolbce z termometrem (w cieczy), zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, połączonej rurką kolankową z drugą chłodnicą pionową i odbieralnikiem, chłodzonym lodem z solą. Miało to na celu kondensację powstającego przy reakcji merkaptanu etylowego (t. wrzenia 37°), ewentualnie tioacetonu, którego temp. wrzenia na podstawie obliczeń teoretycznych powinny wynosić ok. 50°. Rozkład zaczął się w 125°, i mimo godzinnego ogrzewania do 150° nic się w odbieralniku nie skondensowało. Po skończonym ogrzewaniu wydestylowano produkt z kolbki reakcyjnej, przyczem destylacja (termometr w płynie) zaczęła się w 140°,

¹). Udział atomowy siarki uwzględniono według *Streckera i Spitalera*. B. 59, 1754 (1926).

zakończono zaś ją w 200°; otrzymano 18,5 g destylatu (pozostałość ok. 2 ccm), który poddano destylacji z deflegmatorem.

1 frakcja	34°— 37°	3 g
2 „	100°—103°	12 g

Pozostałość ok. 3 ccm.

Frakcja niżej wrząca stanowi, jak to wykazała analiza, czysty merkaptan etylowy, frakcję zaś wyższą próbowano kilkakrotnie destylować, chcąc wydzielić z niej czysty produkt. Mimo kilku destylacji nie udało się wyodrębnić żadnej frakcji, przeciwnie — produkt wrzał w coraz wyższej temp. i w coraz szerszych granicach. Nienasycony jednak charakter tego związku oraz właściwa temp. wrzenia (Autenrieth¹ podaje 109°—110° jako temp. wrzenia siarczku nienasyconego) przemawiają za tem, że mamy tu do czynienia z siarczkiem etyloizopropenyowym. Niestalość temp. wrzenia jest dowodem, że siarczek ten jest nietrwały i łatwo ulega polimeryzacji, co jest zresztą cechą właściwą nienasyconych siarczków alifatycznych.

Z wykonanego doświadczenia wynika zatem, iż przy rozkładzie merkaptolu etylowego powstaje merkaptan etylowy i siarczek etyloizopropenyowy, zgodnie z obserwacjami autorów angielskich, nie zaś siarczek etylu i tioaceton, jak twierdzą Baumann i Fromm.

W celu stwierdzenia, czy powyższy rozkład jest cechą charakterystyczną merkaptoli alifatycznych przerobiono to samo z merkaptolem n-butylovym. Wybrano ten merkaptol (a nie propylowy) w tym celu, żeby w razie otrzymania tioacetonu móc go oddzielić na drodze destylacji od merkaptanu (merkaptan propylowy wrze w 67°, butylowy w 97°).

Roztwór 235 g merkaptanu n-butylovego w 80 g acetonu nasycono przy oziębianiu lodem suchym chlorowodorem. Górną warstwę przemyto rozcieńczonym ługiem, kilkakrotnie wodą i po osuszeniu chlorkiem wapnia przedestylowano pod ciśnieniem zmniejszonym. Otrzymano tylko jedną frakcję w ilości 250 g (90°₀ wyd.), wrzącą w 112—112,5° (5,5 mm) t. spr.² Po-

¹). *Autenrieth, A. 254, 239.* ²). *T. C. Whitner jr. i E. Emmet Reid. (J. Am. Soc. 43, 638)* podają temp. wrzenia 110°/4 mm.

nieważ dane literatury, dotyczące oznaczeń współczynników załamania światła są niekompletne, uzupełniłem je i obliczyłem dane refraktometryczne:

Analiza. Znal. S 28,80%. Obl. $C_{11}H_2S_2$ — S 29,10%.

	$d \frac{21.2^0}{4^0} = 0.9165$	
	Znal.	Obl. ¹
$n \frac{21.2^0}{\alpha} = 1.48335$	$MR_{\alpha} = 68.69$	68.22
$n \frac{21.2^0}{D} = 1.48645$	$MR_D = 69.07$	68.61
$n \frac{21.2^0}{\beta} = 1.49422$	$MR_{\beta} = 70.01$	69.50

Sulfon dwumetylodwubutyłowy. — Whitner i Reid ², którzy pierwsi otrzymali merkaptol butyłowy, zaznaczają w swej pracy, że mimo usiłowań nie udało im się otrzymać produktu utlenienia tegoż merkaptolu, t. zn. odpowiedniego sulfonu $(CH_3)_2C(SO_2C_4H_9)_2$. Wykonana przezemnie próba z użyciem kwaśnego roztworu $KMnO_4$ powiodła się, w wyniku czego otrzymałem nieopisany dotychczas sulfon dwumetylodwubutyłowy.

12 g merkaptolu utleniono stężonym wodnym roztworem $KMnO_4$ (ok. 20 g $KMnO_4$ — roztwór słabo kwaśny). Przesącz oziębiono i wydzielony produkt przekrystalizowano z wodnego alkoholu. Otrzymany produkt (w ilości 2,5 g ³) posiadał nieprzyjemny „merkaptanowy“ zapach. W celu pozbycia się go, wymyło produkt dwukrotnie eterem naftowym i przekrystalizowano jeszcze raz z alkoholu. Srebrzysto-białe bezwonne płatki, bardzo łatwo rozpuszczalne w eterze, acetonie, benzenie, chloroformie, w alkoholu i eterze naftowym łatwo na gorąco, w wodzie zaś, nawet wrzącej, bardzo nieznacznie. T. topn. $67,8^0 - 68^0$ (t. spr.).

Analiza: Znal. S 22,60%. Obl. dla $C_{11}H_2S_2O_4$ — S 22,55%.

¹). Strecker i Spitaler (l. c.). ²). Whitner i Reid (l. c.). ³). Utlenianie wyższych merkaptoli na sulfony przebiega ze złą wydajnością, jak o tem wzmiankują Whitner i Reid (loc. cit.).

Rozkład merkaptolu wykonano w kolbce z chłodnicą zwrotną i termometrem (w płynie). Do reakcji wzięto 69 g merkaptolu. Rozkład zaczyna się w 170° i w tej temp. ogrzewano produkt w ciągu godziny.

Następnie wydestylowano produkt w temp. 175°—250°; otrzymano 62,5 g destylatu; pozostałość w kolbie ok. 6 ccm. Po kilku destylacjach z deflegmatorem otrzymano następujące wyniki (do destylacji wzięto 62,5 g):

- 1 frakcja 100°—125° 23 g
 2 „ 157°—161° 32 g; frakcja główna wrzała w 160°—161°.

Pozostałość ok. 6 ccm. Frakcja niższa wrzała przy następnej destylacji w 97°—100° i stanowiła czysty merkaptan butylowy. Frakcja wyższa miała wygląd bezbarwnej cieczy ruchliwej o charakterystycznym zapachu siarczków nienasyconych. Wynik analizy wskazuje niezbiecie, że jest to nieopisany dotąd siarczek izopropenylobutylowy, a więc, że rozpad zachodzi analogicznie do opisanego poprzednio:



Analiza. Znal. S 24.63%. Obl. dla C₇H₁₄S — S 24.65%.

Siarczek ten, podobnie do opisanego poprzednio, również ulega zmianom — prawdopodobnie polimeryzuje się, gdyż produkt, dobrze wrzący przy pierwszej destylacji, wykazuje przy następnej znaczne zwiększenie i podwyższenie granic temperatury wrzenia.

$$d \frac{15.4^{\circ}}{4} = 0.8822$$

		znal.	obl. ¹⁾
$n \frac{15.4^{\circ}}{\alpha} = 1.47194$		$MR_{\alpha} = 41.31$	41.60
$n \frac{15.4^{\circ}}{D} = 1.47525$		$MR_D = 41.56$	41.86
$n \frac{15.4^{\circ}}{\beta} = 1.48402$		$MR_{\beta} = 42.22$	42.46
$n \frac{15.4^{\circ}}{\gamma} = 1.49153$		$MR_{\gamma} = 42.77$	42.97

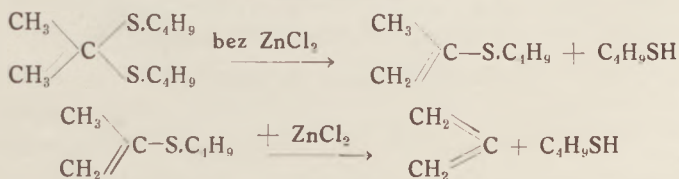
¹⁾ Strecker i Spitaler (l. c.).

Dla siarczków nienasyconych charakterystyczne są produkty przyłączenia sublimatu. Analogiczną pochodną otrzymano dla siarczku izopropenylo-butyłowego.

1 g produktu zmieszano z alkoholowym roztworem sublimatu (3 g). Wytrącony osad wymyto alkoholem, eterem i wysuszono w eksikatorze. Białe płatki o t. top. 172° (z rozkł.), nierozpuszczalne w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych.

W celu wyjaśnienia, w jakim kierunku zachodzi rozkład merkaptolu w przypadku dodania pewnych substancji, działających katalicznie, poddano rozkładowi merkaptol n-butyłowy z dodatkiem minimalnej ilości chlorku cynkowego.

50 g merkaptolu ogrzano z 0,5 g $ZnCl_2$ w kolbie z chłodnicą zwrotną i termometrem, jak poprzednio: w 125° plyn żółknie i wreszcie w 145° zaczyna się rozkład. Ogrzewano w ciągu 4 godzin do wrzenia i mimo to temperatura stale opadała i ustaliła się na 123°, co przemawiało za tem, że tworzą się lotne produkty rozkładu. Po wygrzaniu wydestylowano produkt w granicach 120°—250° (36.5 g). Po destylacji (bez deflegmatora) otrzymano 33 g frakcji, wrzącej w 95—105°, która przy następnej destylacji przeszła w granicach 97—100° i stanowiła czysty merkaptan butylowy. Nielotną pozostałość z kolby reakcyjnej (13 g) wymyto wodą, rozcieńczono eterem, wymyto ługiem i jeszcze dwukrotnie wodą. Po odpędzeniu eteru predestylowano pozostałość pod zmniejszonym ciśnieniem. Produkt wrzał w granicach 120°—220° (5 mm) i żadnej frakcji nie udało się wyodrębnić. Analiza wykazała zawartość 11,6% siarki w destylacie, a więc znacznie mniej, niż wynosi jej zawartość w merkaptolu lub nienasyconym siarczku. Widocznie pod wpływem chlorku cynkowego rozkład idzie dalej i utworzony siarczek izopropenylo-butyłowy rozpada się na nienasycony węglowodór i drugą cząsteczkę merkaptanu:



Tem się tłumaczy powstawanie większych ilości merkaptanu przy użyciu $ZnCl_2$. Utworzony węglowodór prawdopodobnie ulega kondensacji z niezmienionym merkaptolem, dając bliżej niezbadane wysokowrzące produkty o dość dużej zawartości siarki.

Muszę zaznaczyć, że praca z opisanymi związkami była utrudniona ze względu na bardzo przykry zapach większości produktów, z którymi miałem do czynienia. Z tego też względu na tem pracę przerwałem, przyczem głównym jej wynikiem jest stwierdzenie faktu, że przy rozkładzie merkaptoli pod wpływem temperatury, wbrew twierdzeniu Baumanna i Fromma, nie tworzy się tioaceton, lecz jedynie merkaptany i nienasycone siarczki.

Zakład Technologji Organicznej II
Politechniki Warszawskiej

R é s u m é

ADAM SPORZYŃSKI

Sur la décomposition des mercaptols

Pendant la décomposition des mercaptols éthylique et butylique on a constaté une formation de mercaptans et de sulfure isopropényléthylique ou bien butylique.

En décomposant les mercaptols en présence de $ZnCl_2$ on obtient le mercaptan en quantité plus grande et un hydrocarhure non saturé, qui entre en réaction avec le mercaptol non décomposé.

On a déterminé les propriétés physiques des mercaptols et on a obtenu une sulfone diéthylidibutylique non décrite jusqu'à présent.

Ecole Politechnique de Varsovie,
Institut de Technologie organique II

OD REDAKCJI

Zeszyt niniejszy ukazuje się z opóźnieniem, wynikającym głównie z potrzeby skompletowania objętości jego do 4 arkuszy druku. Opóźnienie nie oznacza likwidacji pisma, zeszyty następne będą ukazywać się w miarę gromadzenia się materiału.

Anemiczny żywot, jaki wiodą czasopisma naszego zawodu, jest u nas nietyle wynikiem braku środków materialnych, ile raczej braku prac odpowiednich do druku. Środki materialne zdobyć łatwiej, trudniej natomiast jest zbudzić inwencję twórczą i aktywność, niezależne od względów materialnych. Nie pomogą tu ani żadne komitety redakcyjne, ani narady w sprawie aktualizacji postulatów i wydawania czasopism nowych. Daleko praktyczniej jest zakasać rękawy i wziąć się do pracy.

Sytuację naszą pogarsza jeszcze i to, że wielu Polaków drukuje swe prace tylko w pismach obcych. Czynią tak nie tylko Polacy czasowo i stale przebywający zagranicą, lecz i wielu pracujących w kraju. W ten sposób Polacy od wielu lat przyczyniają się do rozwoju i wzrostu obcej powagi i potęgi. Niegdyś było to usprawiedliwione, dziś nie znajduje uzasadnienia, tem bardziej, że ogłaszanie prac po polsku nie zamyka możliwości ich druku w językach obcych. Przy tym stanie rzeczy czasopisma nasze nigdy się nie rozwina. Ogłaszanie prac w języku własnym dla narodu 34-miljonowego jest nie tylko nakazem ambicji patriotycznej, lecz przede wszystkim także i obowiązkiem państwowym, w tych zwłaszcza przypadkach, gdy prace wychodzą z ośrodków utrzymywanych na koszt Społeczeństwa i Państwa. Ogólny dorobek naukowy chemiczny Polaków wystarczyłby nawet i obecnie do wydawania paru poważnych czasopism.

Archiwum Chemji i Farmacji cieszy się uznaniem u obcych i jest referowane we wszystkich czasopismach referatowych świata. Autorów, ogłaszających w niem swe prace, możemy zapewnić, iż wysiłki ich nie pójdą na marne.

CHEMICZNO-FARMACEUTYCZNE
ZAKŁADY PRZEMYSŁOWO - HANDLOWE

AS MIDAR

SP. Z O. O.

WARSZAWA — GRZYBOWSKA 88

Polecają następujące wyroby:

BITUOL

ammonium sulfo-bituminicum

BITUMINOL

BITUGINOL

GLUTONINĘ

strychninum gluconicum hydr.

ZINCUM SULFO-BITUMINICUM

**STRYCHNINUM GLUCONICUM
HYDRICUM**

sol. aquosa