

LUDWIK SZPERL.

O działaniu siarkowodoru na chlorobezwodniki kwasów I.

Sur l'action de sulfure d'hydrogène sur les chloroanhydrides d'acides I.

Siarkowodór i chlorek benzoylu.

(Otrzymano 4.VII.30).

Publikacja niniejsza zapoczątkowuje kilka, wykonanych już, prac badawczych nad działaniem siarkowodoru na chlorobezwodniki kwasów.

W kwestji tej, znane mi dane literatury stanowi jedynie ustęp z przemówienia Kekulé'go ¹⁾, jakie miał w dniu 6 kwietnia 1854 r. na posiedzeniu Royal Society w Londynie, a mianowicie: „Tworzenie się związku (usiarczonego), należącego do gromady kwasów przez działanie chlorotylu (chlorku acetylu) na siarczek ołowiu zauważył Gerhardt ²⁾. Ja wykonałem dotychczas w tym kierunku mało doświadczeń i zauważyłem tylko, że na chlorek benzoylu gazowy siarkowodór nie działa“.

Próba, wykonana przeze mnie z chlorkiem benzoylu, oraz następnie szereg doświadczeń, przeprowadzonych zarówno z chlorkiem benzoylu, jak i z chlorobezwodnikami innych kwasów, wykazały, że związki te w temp. wyższych reagują z siarkowodorem.

Chlorek benzoylu był poddawany działaniu H_2S bez rozpuszczalnika, w roztworze dekaliny i w roztworze ksylenowym.

Przepuszczanie suchego H_2S przez chlorek benzoylu, ogrzewany do temp. 180 — 185°, powoduje wydzielanie się chlorowodoru oraz powstawanie produktów stałych i ciekłych. Z ogólnej ich masy zdołano wyodrębnić: siarkę, kwas benzoowy, dwusiarczek dwubenzoylu, związek o budowie: $C_6H_5CH(SCOC_6H_5)_2$, zwany dwutiobenzoesanem benzylidenu oraz

¹⁾ Kekulé, A. 90, 316 (1854).

²⁾ Gerhardt, An. d. ch. phys. [3], 37, 285; A. 87, 71 (1853).

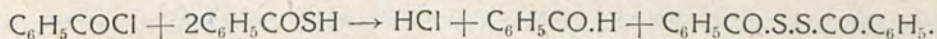
tak nieznaczną ilość substancji usiarczonej, topn. w temp. 28 — 30°, że ani jej skład, ani budowa nie mogły być narazie poznane.

Ze współdziałania chlorku benzoylu w roztworze dekaliny z siarkowodorem w temp. 180 — 185° otrzymano dwusiarczek dwubenzoylu oraz, w stosunkowo mniejszych ilościach niż w doświadczeniu poprzednim, siarkę i kwas benzoesowy. Pośród produktów reakcji był również niewątpliwie i dwutiobenzoesan benzylidenu, lecz jego ilość była tak niewielka, że nie udało się go wyodrębnić.

Jako rezultat przepuszczania siarkowodoru przez wrzący (temp. ok. 145°) roztwór ksylenowy chlorku benzoylu wykryto dwusiarczek i siarczek dwubenzoylu i nieznaczące ilości kwasu benzoesowego.

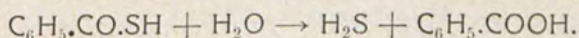
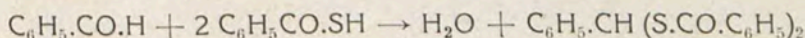
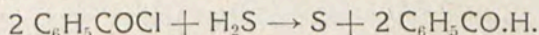
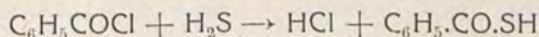
Niewielka liczba dokonanych prób i niewątpliwie złożony całokształt procesów nie pozwalają już obecnie na dokładne i w szczegółach całkowicie przekonywające wytłumaczenie, zachodzących w opisanych doświadczeniach, zjawisk. Otrzymane wyniki, z wyjątkiem doświadczenia ostatniego, które należy jeszcze drobiazgowo opracować, są w dosyć znacznej analogji do rezultatów pracy Bergmanna¹⁾ i znajdują też w jego wywodach, odpowiednio rozszerzonych, prawdopodobne wytłumaczenie.

Badacz ten, działając alkoholowym roztworem dwusiarczku potasowego (2 mole) na alkoholowy roztwór chlorku benzoylu (1 mol) w temp. zwykłej, otrzymał oprócz dwusiarczku dwubenzoylu jeszcze i dwutiobenzoesan benzylidenu. Powstawanie tych dwóch związków tłumaczy on takim współdziałaniem chlorku benzoylu z wytworzonym z soli potasowej kwasem tiobenzoesowym, w którym kwas ten redukuje chlorek benzoylu na aldehyd benzoesowy, a sam przechodzi w dwusiarczek dwubenzoylu:



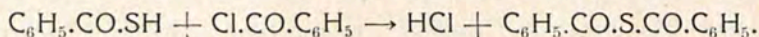
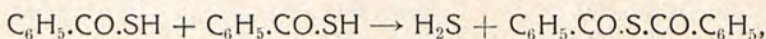
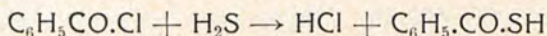
Z aldehydu benzoesowego i kwasu tiobenzoesowego tworzy się dwutiobenzoesan benzylidenu i woda.

W przypadku współdziałania chlorku benzoylu z siarkowodorem, jemu również należy przypisać rolę środka redukującego, i wtedy otrzymanie siarki, dwusiarczku dwubenzoylu, dwutiobenzoesanu benzylidenu i kwasu benzoesowego będzie zrozumiałe na podstawie równań następujących:



¹⁾ M. Bergmann, B. 53, 979 (1920).

Przebieg powstawania jednosiarczku dwubenzoylu trudności nie nastręcza i może być oparty na równaniach następujących:



Co dotyczy dwusiarczku dwubenzoylu, to należy zanotować fakty następujące.

Związek ten, otrzymany w pracy niniejszej, topnieje w temp 135 — 136°, podczas gdy w literaturze podane są temp. nast.: 128° (Engelhardt, Łaczynow, Małyszew¹⁾), 129—130° (Weigert²⁾), 132° (Binz, Marx³⁾), 133° (v. Braun⁴⁾).

Wszyscy wyżej wspomniani badacze, jak również i Cloez⁵⁾, który pierwszy otrzymał dwusiarczek dwubenzoylu, lecz mylnie uważał go za kwas tiobenzoesowy, oraz Mosling⁶⁾, opisują, że związek ten w temp. nieco wyższej od temp. topnienia zabarwia się na czerwono. W przeciwieństwie do tej obserwacji, uważanej już w pracach późniejszych jako do pewnego stopnia zjawisko charakterystyczne, pokazało się, że czysty dwusiarczek, topiony bądź na szpadlu platynowym, bądź w rurce z dobrego trudno mięknącego szkła, daje ciecz zupełnie bezbarwną, podwyższanie temp. nie powoduje występowania zabarwienia czerwonego, a począwszy od pewnej jej wysokości, płyn stopniowo żółknie, a następnie brunatnieje, wskutek zachodzącego rozkładu substancji. Natomiast intensywna krwisto-czerwona barwa powstaje, gdy dwusiarczek dwubenzoylu ogrzewać nieco powyżej jego temp. topnienia w rurce ze starego szkła sodowego, lub jeżeli związek ten zawiera ślady sody. Po bliższem zbadaniu rzecz przedstawia się jak następuje: barwa czerwona występuje od nieznacznych ilości krzemianu sodowego, węglanów sodowego, potasowego, trudniej od węglanu strontu. Węglan kadmu i węglan srebra wywołują powstawanie siarczków tych metali. Zabarwienia niema, gdy dwusiarczek dwubenzoylu z dodatkiem sody ogrzewać w ksylie, lub nawet w glicerynie do wrzenia. Zjawianiu się barwy, o ile można było stwierdzić, badając przez szkło powiększające, nie towarzyszy wydzielanie się gazów. Gdy dwusiarczek dwubenzoylu z większą ilością sody (1:1) ogrzewać dłużej do temp. 150°, to, wytworzona w ciągu początkowych kilkunastu minut ogrzewania, barwa ciemno-czerwona poczyną stawać się jaś-

¹⁾ Engelhardt, Łaczynow, Małyszew, Z. 4, 355, 455 (1868).

²⁾ Weigert, B. 36, 1010 (1903).

³⁾ Binz, Marx, B. 40, 3857 (1907).

⁴⁾ v. Braun, B. 36, 2272 (1903).

⁵⁾ Cloez, A. 115, 28 (1860).

⁶⁾ Mosling, A. 118, 304 (1861).

niejszą, dochodząc do ceglastej, a jednocześnie wydzielają się gazy, w których stwierdzono obecność dwutlenku węgla i dwutlenku siarki. Substancja barwna wytwarza się w niezmiernie małych ilościach; jest rozpuszczalna w eterze i w acetonie; starania w kierunku jej wyodrębnienia dały rezultaty ujemne.

Ogrzewanie dwusiarczku dwubenzoylu w roztworze ksylenowym z magnezem, glinem, niklem, miedzią, srebrem nie prowadzi do wytwarzania się odpowiednich soli kwasu tiobenzoesowego; współdziałanie w takich samych warunkach dwusiarczku z rtęcią daje w rezultacie sól rtęciową tego kwasu w postaci bezbarwnych kryształków iglastych, rozpuszczalnych w alkoholu. Sól ta poczyną rozkładać się w temp. 90°, a w 94° topnieje na czarną ciecz.

Dzięki uprzejmości p. prof. T. Woyny¹⁾ zostały dokonane badania krystalograficzne nad kryształami dwusiarczku dwubenzoylu.

P. prof. Dr. Erich Hesse z Wrocławia, któremu, zgodnie z jego życzeniem, została przesłana próbka dwusiarczku dwubenzoylu, zawiadomił łaskawie, że na mocy dokonanych badań, produkt ten nie wywiera żadnego wpływu na bakterje.

Wskutek chęci nieco bliższego zapoznania się z właściwościami jednosiarczku dwubenzoylu, wynikła potrzeba wytworzenia go w większej ilości, bowiem jego zapas, otrzymany przez współdziałanie chlorku benzoylu z siarkowodorem, nie był wystarczający. Ponieważ w literaturze²⁾, dotyczącej sposobów otrzymywania tego produktu, niema dokładnego opisu postępowania, przeto, po kilku próbach, wybrano drogę działania na roztwór eterowy chlorku benzoylu uprzednio przygotowanym suchym tiobenzoesanem sodowym.

Jednosiarczek dwubenzoylu jest dobrze rozpuszczalny w eterze; jego roztwory w alkoholu metylowym i etylowym, w których również dosyć łatwo się rozpuszcza, nabierają po pewnym czasie barwy cytrynowo-żółtej. Trudno rozpuszcza się w eterze naftowym na gorąco i wykrystalizuje z takiego roztworu w dosyć dużych igłach.

Podobnie, jak w dwusiarczku dwubenzoylu, tak i w jednosiarczku, ogrzewanym z bardzo nieznaczniemi ilościami krzemianu sodowego lub obojętnych i kwaśnych węglanów metali alkalicznych, występuje zabarwienie, lecz nie czerwone, a ciemno-fioletowe. Nie jest ono trwałe: po pewnym czasie przechodzi w różowo-pomarańczowe. Jak się zdaje, temp., w której poczyną występować barwa, jest zależna od jakości soli, będącej przyczyną tego zjawiska. Rozpoczyna się ono, gdy używać krzemianu sodowego lub węglanu potasowego w temp. stosunkowo najniższej,

¹⁾ T. Woyno, Archiwum Pracowni Mineralogicznej Tow. Nauk. Warsz. 2 (1926).

²⁾ Engelhardt, Łaczynow, Małyszew, Z. 4, 357 (1868); Fromm, Schmoldt, B. 40, 2862 (1907).

w temp. wyższej z węglanem sodowym, jeszcze wyższej z kwaśnym węglanem sodowym, a najwyższej z węglanem litu. Z węglanem kadmu wytwarza się siarczek kadmowy.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Używany do doświadczeń chlorek benzoylu, świeżo destylowany, wrzał w temp. 195—196° pod ciśn. 765 mm. Siarkowodór, otrzymywany z siarczku żelaza i kwasu solnego w przyrządzie Kippa, przechodził przez wodę, dalej przez kolumnę z wyprażonym chlorkiem wapniowym, a następnie kolejno nad dwiema warstwami pięciotlenku fosforu. Reakcja była prowadzona w kolbie Maasa (200 cm³): w środkowym jej otworze znajdowała się chłodnica odwrócona, zaopatrzona w rurkę z CaCl₂, w jednym z otworów bocznych — rurka, dochodząca do dna kolby, przez którą dopływał siarkowodór, w drugim otworze — termometr.

Doświadczenia były wykonane kilkakrotnie z chlorkiem benzoylu bez rozpuszczalnika oraz w roztworze dekaliny i w roztworze ksylenu.

1. *Działanie siarkowodoru na chlorek benzoylu bez rozpuszczalnika.*

Współpracowniczka Anna Smolańska.

120 g chlorku benzoylu ogrzewano w opisanym wyżej przyrządzie w łaźni ze stopu Wooda do temp. 180—185°, przepuszczając jednocześnie siarkowodór z mierną szybkością. Chlorowodór poczyną wydzielać się niedługo po rozpoczęciu doświadczenia. Ciecz w kolbie nabiera stopniowo barwy żółtej, potem pomarańczowej, po 8 godzinach jest ciemno czerwona, a następnie jaśnieje, dochodząc do barwy mocno pomarańczowej.

Gdy po mniej więcej 20 godzinach ogrzewania zakończyło się wydzielanie chlorowodoru, gorącą jeszcze ciecz wylano z kolby do parownicy, gdzie stygnąc krystalizowała. Po odessaniu na pompie wodnej otrzymanego materiału pozostała na sączku żółtawa masa krystaliczna (A), w przesączu zaś ciecz koloru pomarańczowego (B).

(A). Masa krystaliczna z sączka została rozsmarowana na porowatą płytkę kaolinową; po zdjęciu z niej produkty stałe ważyły 44,7 g. Zadano je acetonem i ogrzano do wrzenia, poczem odsączono. Na sączku — 9 g siarki. Po oddestylowaniu acetonu z przesączu, pozostałe produkty stałe potraktowano 2nNa₂CO₃ i pozostawiono na kilka godzin. Następnie odessano, otrzymując przesącz, z którego wytrącono kwasem solnym 25 g kwasu benzoowego, oraz na sączku 7,5 g produktów krystalicznych. Podczas ich wielokrotnej krystalizacji z gorącego acetonu oddzielono jeszcze niewielkie ilości siarki. Już po kilku krystalizacjach stało się jasne, że badany materiał stanowi mieszaninę, gdyż czysty z wyglądu

topniał w szerokich granicach temp. Poddając coraz to nową krystalizacji tylko tę porcję krystaliczną, która wypadła z roztworu acetonowego podczas jego stygnięcia, udało się otrzymać produkt w postaci bezbarwnych lśniących kryształków o temp. topn. 135—136°. Ponieważ z materiału pozostałego, topniejącego w temp. 113—129° i mającego wygląd podobny do mąki nie można było już nic wyodrębnić zapomocą krystalizacji z acetonu, przeto jego część rozpuszczono we wrzącym eterze. Po ostygnięciu roztworu na dnie kolby wytworzyły się tabliczki krystaliczne, a na nich szczotki kryształków iglastych, które wykazały temp. topn. 139—140°.

Produkt o temp. topn. 135—136° rozpuszczał się źle w zimnym alkoholu i w eterze, lepiej w gorących tych cieczach, również źle w kwasie octowym lodowatym w temp. pokojowej, natomiast bardzo dobrze w acetonie, benzenie, toluenie, ksylenie oraz w chloroformie. Produkt ten, wyprażony z Na_2S , wykazał obecność siarki; wyniki jego analizy są następujące:

I	z 0,1436 g produktu otrzymano	0,3218 g CO_2 i 0,0506 g H_2O
II	„ 0,1381 „ „ „	0,3093 „ „ „ 0,0471 „ „
III	„ 0,1579 „ „ „	0,2714 „ BaSO_4
IV	„ 0,1296 „ „ „	0,2194 „ „

Dla $\text{C}_7\text{H}_5\text{OS}$ wyliczono C — 61,31; H — 3,66; S — 23,35

znaleziono: I C — 61,11; H — 3,95.

II C — 61,07; H — 3,82.

III S — 23,56.

IV S — 23,23.

Ciężar cząsteczkowy został oznaczony w benzenie metodą ebulioskopową.

Rozczynnik	Związek	Podwyższenie	Cięż. cząst.
58	0,4787	0,087°	247
58	0,8593	0,144°	268

^a Ciężar cząsteczkowy wyliczony dla $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2 = 274$.

Z powyższych danych wynika, że badany produkt jest to dwusiarczek dwubenzoylu.

Przypuszczając, że zaznaczony wyżej materiał, topn. w temp. 113—129°, stanowi mieszaninę tylko dwusiarczku dwubenzoylu z substancją, której niewielką ilość udało się wyodrębnić w postaci kryształków o temp. topn. 139—140° i co do której można się było spodziewać, że jest to związek $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{SCO}.\text{C}_6\text{H}_5)_2$, nazywany dwutiobenzoesa-nem benzylidenu, poddano materiał ten działaniu alkoholowego roztworu amonjaku, według wskazówek Bergmanna¹⁾. A więc kłócono go (6 g) w ciągu 15 min. z 10 cm^3 nasyconego w 0° alkoholowego roztworu

1) M. Bergmann, B. 53, 981 (1920).

amonjaku rozcieńczonego 50 cm³ alkoholu. Po odessaniu produktu nierozpuszczonego i jego kilkakrotnej krystalizacji z acetonu, wykazał on cechy zgodne z własnościami dwutiobenzoesanu benzylidenu, a mianowicie topniał w temp. 140 — 141° i po wyparowaniu acetonu z jego roztworu miał wygląd masy krystalicznej podobnej ze swej struktury do mchu, składającej się z mikroskopijnych igielek.

B. W cieczy, otrzymanej po odessaniu stałych produktów reakcji, wytworzyła się po pewnym czasie pewna ilość kryształków, które po oczyszczeniu okazały się dwusiarczkiem dwubenzoylu. Pozostały płyn samorzutnie w temp. pokojowej już nie krystalizował. Oziębiany lodem z solą kuchenną wyraźnie mętniał, lecz po wyjęciu z mieszaniny oziębiającej prędko powracał do swego wyglądu pierwotnego. Próby odwirowywania nie dały wyniku dodatniego. Sądząc, że w cieczy znajduje się rozpuszczona siarka i ona to, być może, przeszkadza krystalizacji, wykonano z oddzielnymi próbkami cieczy dwa doświadczenia: jedną próbkę ogrzano z wodnym roztworem siarczynu sodowego, drugą — rozpuszczono w benzenie i ogrzano z rtęcią. W rezultacie, aczkolwiek wykryto obecność tiosiarczanu sodowego i siarczku rtęci, stwierdzając w ten sposób istnienie w płynie wolnej siarki, albo produktu usiarczonego, rozkładającego się w warunkach doświadczeń z jej wydzieleniem, to operacje te nie przyczyniły się w następstwie do krystalizacji cieczy. Nakoniec cały materiał płynny ekstrahowano kilkakrotnie niewielkimi ilościami zimnego alkoholu; wyciągi alkoholowe, gdy wyparował rozpuszczalnik, częściowo zakryształizowały.

Produkt krystaliczny, po zdjęciu z porowatej płytki i po kilkakrotnej krystalizacji z eteru naftowego, topniał w temp. 28 — 30°. Jest to substancja biała bardzo dobrze rozpuszczalna w alkoholu metylowym, etylowym, w eterze, chloroformie, węglowodorach aromatycznych, mniej dobrze w eterze naftowym. Z roztworów wypada w postaci cieczy oleistej, i ona dopiero krystalizuje. Próba jakościowa wykazała obecność siarki. Produkt ten został otrzymany w tak małej ilości, że badania ściślejsze nie mogły być dokonane.

Z cieczy, pozostałej po ekstrahowaniu alkoholem, wypadło po pewnym czasie nieco siarki.

II. *Działanie siarkowodoru na chlorek benzoylu w dekalinie.*

Aparatura — jak w doświadczeniu, opisanem wyżej. Użyto 45 g chlorku benzoylu i 50 cm³ dekaliny. Ogrzewano, przepuszczając siarkowodór, do temp. 180 — 185°. Chlorowodór wydzieliał się w ciągu 24 godzin. Po 2-ch godzinach prowadzenia reakcji ciecz, początkowo bezbarwna, żółkła, po czterech godzinach — nabrała barwy ciemno wiśniowej. Po ukończeniu reakcji zawartość kolbki wylano do parownicy,

w której po ostygnięciu częściowo zakrystalizowała. Odessano: na sączku, po przemyciu dekalina, lekko żółtawa masa krystaliczna (A), w przesączu — ciecz ciemno czerwona (B).

A. Masę krystaliczną roztarto na porowatej płytce kaolinowej; otrzymany po zdjęciu z niej produkt ważył 17,5 g. Po poddaniu go działaniu $2nNa_2CO_3$ i usunięciu kwasu benzoesowego (7 g), pozostałą substancję krystalizowano z acetonu, łatwo doprowadzając ją do temp. topn. 135 — 136°. Wszystkie jej cechy odpowiadały w zupełności własnościom dwusiarczku dwubenzoylu.

B. Z roztworu, otrzymanego w postaci ciemno czerwonej cieczy, pozostawionego przez kilkanaście tygodni w otwartej parownicy, dekalina prawie zupełnie wyparowała; została lepka brunatno-czerwona masa, zawierająca produkt stały krystaliczny. Po oddzieleniu zapomocą odsysania kryształów od cieczy, zadano je $2nNa_2CO_3$, otrzymując zaledwie ślady kwasu benzoesowego oraz produkt, z którego po mozolnej krystalizacji z acetonu udało się wydzielić częściowo dwusiarczek dwubenzoylu, pozostałość, aczkolwiek miała wygląd substancji czystej, topniała w dosyć szerokich granicach temperatur. Był to niewątpliwie dwusiarczek z domieszką dwutiobenzoesanu benzylidenu. Tego ostatniego było jednak niewiele, gdyż nie udało się go wydzielić, tak jak w doświadczeniu poprzednim, działaniem alkoholowego roztworu amonjaku.

Z przesączu, pozostawionego w chłodnym miejscu, wydzieliła się po pewnym czasie niewielka ilość produktu krystalicznego. Oddzielony od cieczy, okazał się on siarką.

Pozostałości ciekłej nie udało się doprowadzić do krystalizacji; ekstrahowano ją na gorąco eterem naftowym, otrzymując płyn oleisty, który nie krystalizował.

III. Działanie siarkowodoru na chlorek benzoylu w ksylenie.

W przyrządzie, używanym do dwóch poprzednio opisanych doświadczeń, ogrzewano na siatce roztwór 45 g chlorku benzoylu w 50 cm³ suszonego nad sodem i przedestylowanego ksylenu. Temperatura wrzenia roztworu — około 145°. Wydzielanie się chlorowodoru trwało 30 godzin.

Otrzymaną z reakcji ciecz ciemno czerwoną, po jej ostygnięciu, wyklócono z $2nNa_2CO_3$. W oddzielnym roztworze wodnym znaleziono niewielkie ilości kwasu benzoesowego. Z roztworu ksylenowego, przeemytego wodą do odczynu obojętnego, odparowano ksylen. Gdy po kilku dniach pozostały płyn zakrystalizował, odessano produkt stały. Dwukrotna krystalizacja z acetonu była wystarczająca, aby go otrzymać w postaci bardzo czystej i przekonać się, że jest to dwusiarczek dwubenzoylu.

Gdy przesącz, pozostawiony w chłodnym miejscu, po pewnym czasie zakryształizował, zwykłym sposobem oddzielono masę krystaliczną od cieczy. Masę tę traktowano kilkakrotnie ciepłym alkoholem; w nim rozpuszczała się ona tylko częściowo. Produkt nierozpuszczający się był to dwusiarczek dwubenzoylu. Z roztworów alkoholowych, mających barwę cytrynowo żółtą, выпадаły iglaste kryształki substancji dobrze rozpuszczalnej w eterze, acetonie, benzenie, trudno natomiast rozpuszczalnej we wrzącym eterze naftowym. Po kilkakrotnym przekryształizowaniu z niego substancja ta topniała w temp. 47 — 48°. Jej analiza dała wyniki następujące:

I	Z 0,2072 g produktu	otrzymano: 0,5259 g CO ₂	i 0,0808 g H ₂ O
II	„ 0,1510 „	„ 0,1432 „	BaSO ₄ .
	Dla C ₁₄ H ₁₀ O ₂ S wyliczono: C — 69,43; H — 4,13; S — 13,02		
	znaleziono: I — „ 69,23 „ 4,37		
	II	„	13,11.

Dane powyższe świadczą, że badana substancja jest to jednosiarczek dwubenzoylu.

IV. *O pewnych własnościach dwusiarczku i jednosiarczku dwubenzoylu.*

W celu badań, zaznaczonego w literaturze zjawiska, występowania barwy czerwonej podczas ogrzewania dwusiarczku dwubenzoylu do temp. nieco wyższej od jego temp. topnienia, przerobione zostały doświadczenia następujące: Próbkę produktu ogrzewano na szpadlu platynowym: uległa ona stopieniu na ciecz bezbarwną, a w temp. wyższych żółkła, następnie zbrunatniała. Nieco dwusiarczku ogrzewano w rurce ze starego szkła sodowego (w przyrządzie do oznaczania temp. topn.) — po stopieniu występuje zabarwienie krwisto czerwone; ogrzewanie na szpadlu platynowym z kawałeczkami takiej samej rurki dało rezultat analogiczny.

Dalsze próby zostały wykonane zarówno na szpadlu platynowym, jak i w rurkach szklanych, w których sam dwusiarczek dwubenzoylu nie dawał zabarwienia, i polegały oprócz stapiania na szpadlu, na ogrzewaniu tego produktu w przyrządzie do oznaczania temp. topnienia z bardzo małymi ilościami czystych: Na₂SiO₃, Na₂CO₃, NaHCO₃, Li₂CO₃, SrCO₃. Do rurki wsypywano nieco dwusiarczku dwubenzoylu, a nawierzch odrobinię jednej z wymienionych wyżej soli. Podczas ogrzewania, w temp. około 134° zaczyna zjawiać się barwa — początkowo na pograniczu warstwy dwusiarczku i soli, schodząc stopniowo w dół w miarę ogrzewania. Doświadczenia, a więc ogrzewanie od 134 do 140°, trwały przeważnie około 15 minut. Podobne ogrzewanie dwusiarczku z CdCO₃ powoduje wytworzenie się żółtego siarczku kadmu, a z Ag₂CO₃ — czarnego siarczku srebra.

1 g dwusiarczku dwubenzoylu, starannie roztarty z 0,4 g sody (1:1) ogrzewano w probówce w kąpeli glicerynowej do temp. 150° przez 2

godziny. Powstała początkowo barwa ciemno czerwona jaśnieje w czasie dalszego ogrzewania, dochodząc do ceglastej. Jednocześnie występuje wyraźnie współdziałanie siarki z sodą: wydzielają się gazy; wykryto w nich dwutlenek węgla, przepuszczając przez wodę wapienną, oraz dwutlenek siarki — po zapachu. Po ukończeniu ogrzewania wyciągano acetonem na zimno: wyciąg jasno czerwony. Po wyparowaniu rozpuszcznika pozostały kryształki dwusiarczku z nieznaczną domieszką produktu o barwie żółtej.

Dążąc do wyodrębnienia substancji czerwonej, ogrzewano w ciągu 10 minut do temp. 140° większą ilość dwusiarczku dwubenzoylu z sodą. Gdy, po wytworzeniu się intensywnego zabarwienia, materiał ostygł i zakryształizował, ekstrahowano go eterem, w którym, jak się pokazało, substancja barwna jest dobrze rozpuszczalna, a dwusiarek rozpuszcza się źle. Pozostałość w eterze nierozpuszczoną ogrzano powtórnie, otrzymując znowu produkt barwny, który wyciągano eterem. Operacje te powtórzono kilkakrotnie. Po wyparowaniu eteru z ekstraktów, złączonych razem, pozostał w miseczce dwusiarek dwubenzoylu zabarwiony na czerwono. Nowa ekstrakcja dała ten sam rezultat, wskazując, że substancji barwnej wytworzyły się zaledwie ślady. Produkt ekstrakcji, przechowywany przez czas dłuższy, zmienił swe zabarwienie na różowe.

2 g dwusiarczku dwubenzoylu w 50 cm^3 suchego ksylenu i 1 g magnezu w proszku ogrzewano do wrzenia w ciągu około 20 godzin z chłodnicą odwróconą, opatrzoną rurką z CaCl_2 . Po ukończeniu ogrzewania odsączono osad i przekonano się, że jest to mieszanina magnezu z niewielką ilością siarczku magnezowego, wytworzonego widocznie wskutek nieznacznego rozkładu dwusiarczku. Z ksylenowego roztworu wykryształizował dwusiarek dwubenzoylu, niezupełnie czysty, gdyż topniał w temp. $129\text{--}130^{\circ}$. Podobne próby z Al, Cu, Ag dały analogiczne rezultaty.

Inne natomiast wyniki otrzymano, ogrzewając w takich samych jak wyżej warunkach dwusiarczki dwubenzoylu (5 g) z rtęcią (15 g). Podczas reakcji wytworzyły się niewielkie ilości czarnego osadu, a roztwór ksylenu, początkowo bezbarwny, nabrał żółtego zabarwienia. Po przesączeniu na sączku znaleziono rtęć oraz czarny osad, który okazał się siarczkiem rtęci. Po wyparowaniu ksylenu z przesączu pozostały kryształy dwóch rodzajów: płytki — charakterystyczne dla dwusiarczku dwubenzoylu — i igły. Te okazały się względnie dobrze rozpuszczalne w alkoholu na zimno i po kilku krystalizacjach z tego rozpuszcznika otrzymano je w stanie czystym w postaci drobnych białych igiełek. Substancja ta poczyną czernieć w temp. 90° , a w 94° zmienia się na ciecz barwy czarnej. Otrzymane kryształki rozpuszczono w ksylenie i poddano roztwór działaniu siarkowodoru — wytrącił się siarek rtęciowy; jako przesącz po odparowaniu ksylenu pozostał zielonkawo żółty płyn oleisty o przykrym

zapachu i kwaśnym odczynie. Został on rozpuszczony w ługu sodowym i zadany kwasem solnym — nastąpiło wytrącenie się pierwotnego oleju. Na podstawie powyższego zachowania się otrzymaną ciecz można w dużym stopniu prawdopodobieństwa uważać za kwas tiobenzoesowy, a wtedy opisany poprzednio produkt krystaliczny będzie to sól rtęciowa tego kwasu.

Jednosiarczek dwubenzoylu otrzymano w sposób następujący: 50 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ rozpuszczono w alkoholu i, oziębiając starannie roztwór strumieniem zimnej wody, dodano do niego pomalu 28 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$. Odesano od NaCl ; roztwór wyparowano na łaźni wodnej — pozostała sól sodowa kwasu tiobenzoesowego (a także pewna ilość benzoesanu sodowego); miała ona wygląd ciemno pomarańczowej masy krystalicznej.

Do 14 g chlorku benzoylu, rozpuszczonego w eterze, dosypano małymi porcjami 17,6 g otrzymanego poprzednio tiobenzoesanu sodowego. Podczas tej operacji roztwór rozgrzewa się słabo i nabiera barwy wybitnie fioletowej. Po odesaniu NaCl przesącz wyparowano i otrzymano mieszaninę produktu krystalicznego z cieczą oleistą, pachnącą chlorkiem benzoylu. W celu jego usunięcia potraktowano $2n \text{ Na}_2\text{CO}_3$; po 8 godzinach zdekantowano roztwór wodny z nad masy krystalicznej i przemytą kilkakrotnie wodą, następnie odesano — na sączku pozostał krystaliczny siarczek dwubenzoylu, w przesączu — ciemno czerwona ciecz. Surowy siarczek zadano eterem; nieznaczna ilość, która pozostała nierozpuszczona, okazała się dwusiarczkiem dwubenzoylu. Jednosiarczek oczyszczono drogą krystalizacji z wrzącego eteru naftowego. Temp. topn. $47 - 48^\circ$.

Próby na występowanie zabarwienia w jednosiarczku dwubenzoylu były prowadzone zupełnie tak samo, jak to zostało opisane wyżej przy dwusiarczku dwubenzoylu. Barwa ciemno fioletowa, zmieniająca się już po kilku godzinach na różowo pomarańczową, wytwarza się od nieznacznych ilości nast. soli: Na_2SiO_3 , K_2CO_3 — zauważony początek zjawiania się zabarwienia w temp. ok. 48° , Na_2CO_3 — ok. 54° , NaHCO_3 — ok. 61° , Li_2CO_3 — ok. 75° . Powstawanie siarczku kadmu z CdCO_3 rozpoczyna się w temp. ok. 84° .

Streszczenie.

Stwierdzono, że siarkowodór reaguje w wyż. temp. z chlorkiem benzoylu. Zostały wykonane próby nast.: przepuszczano siarkowodór przez chlorek benzoylu w temp. $180-185^\circ$ (I), przez chlorek benzoylu w roztworze dekaliny w temp. $180-185^\circ$ (II) i w roztworze ksylenu w temp. ok. 145° (III). Wyodrębniono produkty: z próby I: chlorowodór, siarkę, kwas benzoesowy, dwusiarczek dwubenzoylu, dwutiobenzoesan etylidenu i nieznaczną ilość substancji usiarczonej, topn. w temp. $28-30^\circ$; z próby II: chlorowodór, dwusiarczek dwubenzoylu oraz, w ilościach sto-

sunkowo mniejszych, niż w próbie I, siarkę, kwas benzoesowy i dwutio-benzoestan benzylidenu (obecność niewątpliwa, lecz nie wyodrębniony); z próby III: chlorowódór, dwusiarczek oraz jednosiarczek dwubenzoylu i nieznaczne ilości kwasu benzoesowego. Możliwe tłumaczenie tworzenia się wyżej wymienionych związków oparto na bezpośrednim współdziałaniu siarkowodoru z chlorkiem benzoylu, na reakcji pomiędzy nim i wytworzonym kwasem tiobenzoesowym, a także na redukującym wpływie siarkowodoru i kwasu tiobenzoesowego.

Zaobserwowano, że dwusiarczek dwubenzoylu topnieje wyżej (135—136°) niż wskazują notowania w literaturze. Wykryto, że czysty dwusiarczek dwubenzoylu podczas ogrzewania nie zabarwia się na czerwono, barwa ta natomiast występuje, gdy dwusiarczek zawiera ślady pewnych soli, jak np. krzemianu sodowego, węglanów obojętnych lub kwaśnych metali alkalicznych. Z węglanem kadmu i srebra powstają siarczki tych metali. Próby wyodrębnienia substancji barwnej, wytwarzającej się w minimalnych ilościach, nie dały rezultatu dodatniego. Dłuższe ogrzewanie dwusiarczku dwubenzoylu z sodą wywołuje głęboką reakcję pomiędzy temi substancjami. Ogrzewanie dwusiarczku dwubenzoylu w roztworze ksylenu z magnezem, glinem, niklem, miedzią, srebrem nie prowadzi do wytwarzania się odpowiednich soli kwasu tiobenzoesowego, ogrzewanie zaś z rtęcią daje w rezultacie tiobenzoestan rtęci.

Jednosiarczek dwubenzoylu może być otrzymywany z dosyć dobrą wydajnością drogą współdziałania suchego tiobenzoestanu sodowego z eterowym roztworem chlorku benzoylu. Jednosiarczek dwubenzoylu, ogrzewany z nieznacznymi ilościami tych soli, które wywołują czerwienienie się dwusiarczku dwubenzoylu, zabarwia się na fioletowo; barwa ta z czasem zmienia się na różowo-pomarańczową.

Warszawa. Politechnika.
Zakład Chemji Organicznej.

R é s u m é.

On a constaté une réaction entre le sulfure d'hydrogène et le chlorure de benzoyle à une température élevée. On a fait passer le sulfure d'hydrogène: par le chlorure de benzoyle à la temp. de 180—185° (I), par le chlorure de benzoyle dans une solution de décaline à la temp. de 180—185° (II) et dans une solution de xylène à la temp. de 145° environ (III). On a éliminé les produits suivants: par l'opération I: le chlorure d'hydrogène, le soufre, l'acide benzoïque, le disulfure de dibenzoyle, le dithiobenzo-benzylidène et une petite quantité du produit soufré p. f. 28—30°; par l'opé-

ration II: le chlorure d'hydrogène, le disulfure de dibenzoyle et dans une quantité moindre le soufre, l'acide benzoïque et le dithiobenzobenzylidène (présent sans doute, mais n'a pas été éliminé); par l'opération III: le chlorure d'hydrogène, le disulfure et le monosulfure de dibenzoyle et une certaine quantité d'acide benzoïque. On a basée une explication possible de la formation de ces composés, sur une réaction directe du sulfure d'hydrogène avec le chlorure de benzoyle et sur la réaction de celui-ci avec l'acide thio benzoïque obtenu, ainsi que sur une influence réductive du sulfure d'hydrogène et de l'acide thio benzoïque.

On a observé une temp. de fusion du disulfure de dibenzoyle plus élevée (135—136°) que celle qui est indiquée dans la littérature. On n'a pas trouvé pour le disulfure de dibenzoyle pur chauffé une coloration rouge, tandis qu'on observe cette couleur en présence de traces de quelques sels p. ex. du silicate de sodium, des carbonates neutres ou carbonates acides des métaux alcalins. En faisant agir les carbonates de cadmium et d'argent on obtient les sulfures de ces métaux. On n'a pas obtenu de résultats positifs en essayant d'éliminer la substance colorée, produite en quantités minimales. Si l'on continue de chauffer le disulfure de dibenzoyle avec de la soude, on constate une réaction essentielle entre ces substances. On n'obtient aucun sel de l'acide thiobenzoïque par chauffage du disulfure de dibenzoyle dans une solution de xylène avec du magnésium, de l'aluminium, du nickel, du cuivre et de l'argent; avec le mercure on obtient dans ces conditions un sel de l'acide thiobenzoïque.

On peut obtenir le monosulfure de dibenzoyle avec un bon rendement en faisant réagir le sel sec de sodium de l'acide thiobenzoïque avec une solution étherée de chlorure de benzoyle. Le monosulfure de dibenzoyle devient violet, si on le chauffe avec une petite quantité de sels, qui provoquent la coloration rouge du disulfure de dibenzoyle; cette couleur change après quelque temps et devient rose-orange.

Laboratoire de Chimie Organique de l'Ecole
Polytechnique de Varsovie.
