

których objętości wynoszą v , v_1 , v_2 i v_3 , a gęstość cieczy w danej temperaturze jest d , wówczas możemy wywnioskować, że ilość ciepła, wydzielonego w poszczególnych chłodnicach, jest $\ln vd$, $\ln_1 v_1 d$, $\ln_2 v_2 d$ i $\ln_3 v_3 d$, gdzie l oznacza ciepło parowania. Ilości te możemy zmieniać w szerokich granicach, zmniejszając lub zwiększając intensywność ogrzewania palników.

Nie wspominaliśmy dotychczas, że celem oznaczenia dokładnych różnic pomiędzy temperaturami t , t_1 , t_2 , t_3 , i t. d. należy wprowadzić poprawki na rozkład ciśnienia w poszczególnych częściach aparatury, jednakże obliczenia wskazują, że poprawki te nie przekraczają $0,001-0,002^\circ$ dla poziomów pomiędzy dwiema sąsiednimi probówkami. Obliczenie poprawki nie jest trudne, jeżeli się zna gęstość pary badanej cieczy i wysokość danej części deflegmatora.

Pomijając bardziej szczegółowy opis doświadczeń, wykonanych zapomocą tego przyrządu, zaznaczmy, że przyrząd umożliwia wykrywanie natury zanieczyszczeń, zawartych w badanej cieczy, często zaś umożliwia również oznaczenie punktów wrzenia takich cieczy, których wydzielenie w stanie bardzo czystym napotyka na trudności narazie nie do przezwyciężenia.

Zbadaliśmy np. zapomocą tego przyrządu octan etylu, oczyszczony metodami chemicznymi, a następnie metodą azeotropową. Najlepsze frakcje tego preparatu okazały się jeszcze niedość czyste, różnice bowiem między temperaturą wrzenia i kondensacji, oznaczone zapomocą ebullioskopu różnicowego z deflegmatorem, wahały się pomiędzy $0,035^\circ$ a $0,040^\circ$ w zależności od preparatu. Jeden z tych preparatów został zbadany w ebullioskopie o trzech deflegmatorach i okazało się, że zanieczyszczenia można było zgroma-

dzić niemal wyłącznie w górnej części ebullioskopu, gdyż różnice pomiędzy temperaturą wrzenia t oraz temperaturami skroplenia par po przejściu przez pierwszy (t_1) i drugi deflegmator (t_2), różniły się bardzo nieznacznie pomiędzy sobą. Mieliśmy zatem w dolnej części przyrządu ciecz o wysokim stopniu czystości. Punkt wrzenia tego preparatu pod $p = 1$ atm. wynosi $77,13^\circ$.

W innym znów przypadku przekonaliśmy się, że usunięcie tysiącznych, a nawet setnych części procenta wilgoci w acetonie nie jest możliwe. Frakcje najczystsze acetonu zdradzały obecność wody, na co wskazywał odpowiedni rozkład temperatur w opisywanym ebullioskopie. Rozkład ten nie ulegał zmianie, gdy do preparatu wprowadzaliśmy, a następnie oddestylowaliśmy niewielkie ilości dwusiarczku węgla, który to miał porywać ze sobą resztki wody w postaci heteroazeotropu⁴⁾ (CH_3COCH_3 , H_2O , CS_2). Przeciwnie, przekonaliśmy się, że odwodnienie alkoholu etylowego jest możliwe w granicach co najmniej $0,003\%$ ⁵⁾; doświadczenia nasze raczej wskazują, że zawartość wody w alkoholu etylowym może nie dochodzić $0,001\%$ ⁶⁾.

Przytoczone przykłady wskazują, że ebullioskop różnicowy wielodziałowy może być użyteczny w badaniach specjalnych nad stopniem czystości substancji ciekłych. Zaznaczmy, że badanie rozkładu temperatur w poszczególnych częściach przyrządu, szczególnie zaobserwowane zmiany, spowodowane zmianą intensywności ogrzewania cieczy w przelewach poszczególnych deflegmatorów, daje zazwyczaj cenne wskazówki co do charakteru zanieczyszczeń, zawartych w preparacie.

Zakład Chemii Fizycznej Politechniki Warszawskiej.

Kwas beta-tionaftoesowy i dwusiarczek dwu-beta-naftoylu.

Ludwik Szperl.

Ponieważ jako rezultat reakcji siarkowodoru na chlorki α i β naftoylu wytworzyły się tylko odpowiednie jednosiarczki,



³⁾ W. Świątosławski: Bull. intern. Acad. Sc. Polonaise (A), 509 (1930).

¹⁾ L. Szperl, Roczniki Chemii 11, 884 (1931).

a w literaturze chemicznej nie udało się znaleźć wzmianki o istnieniu i własnościach

⁴⁾ W. Świątosławski i L. Wajcenblit: Comp. rend. 193, 664 (1931).

⁵⁾ W. Świątosławski i J. Szmigiel-ska: Roczn. Chem. 11, 723 (1931).

⁶⁾ Praca jeszcze nie ogłoszona.

dwusiarczków — $C_{10}H_7COSSCOC_{10}H_7$, jak również kwasów tionaftoesowych, przeto zostały wykonane próby w celu otrzymania tych związków.

Współdziałanie siarczku sodowego z chlorem α -naftoylu nie dało spodziewanego wyniku, i jest obecnie przedmiotem badań. Natomiast przez działanie tegoż odczynnika na chlorek β -naftoylu została otrzymana sól sodowa kwasu β -tionaftoesowego, z której wytworzono wolny kwas β -tionaftoesowy. Jest to produkt stały, krystalizujący w igiełki barwy żółtej, topnieje w temp. 44–45,5°, rozpuszcza się dobrze w pospolicie używanych rozczynnikach; w roztworach dosyć łatwo utlenia się tlenem powietrza na dwusiareczek dwu- β -naftoylu.

Zaznaczona wyżej sól sodowa kwasu β -tionaftoesowego, β - $C_{10}H_7COSNa$, posiada barwę żółtą, jest rozpuszczalna w wodzie i w alkoholu. Sole: potasowa, β - $C_{10}H_7COSK$ i barowa, $(\beta$ - $C_{10}H_7COS)_2Ba$, mają również barwę żółtą i także rozpuszczają się w alkoholu. β -Tionaftoesan ołowiany, $(C_{10}H_7COS)_2Pb$, barwy jasno żółtej, rozpuszcza się w niewielkich ilościach we wrzącym dwusiarczku węgla, tworząc, po wyparowaniu rozczynnika, małe błyszczące kryształki. Dłuższe ogrzewanie tej soli z wodą powoduje częściowy jej rozkład z wydzieleniem siarczku ołowiu. Sól miedzi wytrąca się w postaci zielono pomarańczowego osadu, sucha — ma kolor czerwono pomarańczowy. β -Tionaftoesan srebra, β - $C_{10}H_7COSAg$, wypada jako żółty osad, który po wysuszeniu, zarówno na świetle, jak i w ciemności, czernieje.

Przez współdziałanie wodnego roztworu β -tionaftoesanu sodowego z roztworem jodu w jodku potasowym powstał dwusiareczek dwu- β -naftoylu, β - $C_{10}H_7COSSCOC_{10}H_7$ - β . Jest to substancja krystaliczna bezbarwna. Ogrzewana, w temp. nieco powyżej 180° żółknie, topnieje w temp. 185–186° na ciecz brązową. Rozpuszcza się na gorąco w chloroformie, czterochlorku węgla, benzenie, ksylenie; w alkoholu, eterze, acetonie jest prawie nierozpuszczalna. Chemicznie zachowuje się podobnie do innych dwusiarczków tego typu, ulega np. łatwo rozkładowi pod wpływem alkaliów, a zwłaszcza ich roztworów alkoholowych.

Część doświadczalna.

Współpracowniczka U r s z u l a D e b s k a.

Potrzebny do dalszej pracy chlorek β -naftoylu został otrzymany z kwasu β -naftoesowego i pięciochlorku fosforu według wskazówek Vietha.¹⁾ Oczyszczony przez destylację wrzał pod ciś. 25 mm w temp. 182°, topniał w temp. 23°. Sól sodową kwasu β -tionaftoesowego przyrządzano dwiema drogami: bądź rozpuszczano $Na_2S \cdot 9H_2O$ w alkoholu i do takiego roztworu, chłodzonego wodą z lodem, wkraplano wyliczoną ilość chlorku w acetonie, bądź też rozpuszczano w bezwodnym alkoholu wodorotlenek sodowy, roztwór nasycano następnie siarkowodorem i, oziębiwszy go do 0°, wkraplano odpowiednią ilość chlorku β -naftoylu w roztworze acetonowym. Pierwsza droga okazała się praktyczniejsza, gdyż wydajność soli była lepsza i niezauważono ubocznego tworzenia się β -naftoesanu etylowego. W kilka godzin po wykonaniu reakcji, po usunięciu wytworzonego chlorku sodowego, większość alkoholu z roztworu została oddestylowana, pozostałość — wyparowana do sucha na łaźni wodnej, następnie, w celu pozbycia się resztek chlorku sodowego, wyciągnięta bezwodnym alkoholem, po odparowaniu którego pozostała żółta krystaliczna masa, będąca w swej głównej ilości β -tionaftoesanem sodowym. Produkt ten rozpuszczono w wodzie i, w atmosferze CO_2 , zadawano $2n HCl$ dopóki wytwarzał się osad. Ponieważ osad ten zawierał pewne ilości kwasu β -naftoesowego, przeto, w celu uwolnienia się od niego, wykorzystano jego niezbyt dobrą rozpuszczalność w benzenie: potraktowano otrzymany produkt niewielką ilością benzenu, odsączono od pozostałej białej substancji (t. topn. 182°) i przesącz wyparowano do sucha. Po kilkakrotnem zastosowaniu tej operacji, otrzymana żółta substancja krystaliczna topniała w temp. 44–45,5°. Jest ona dobrze rozpuszczalna w ligroinie, alkoholu, acetonie, eterze, benzenie, chloroformie, czterochlorku i dwusiarczku węgla.

Analiza dała wyniki następujące:

- I. Z 0,1494 g substancji otrzymano 0,3824 g CO_2 i 0,0572 g H_2O .
- II. Z 0,1434 g substancji otrzymano 0,3675 g CO_2 i 0,0524 g H_2O .
- III. Z 0,1491 g substancji otrzymano 0,1814 g $BaSO_4$.

¹⁾ Vieth, B. 18, 1279 (1865); A. 180, 317 (1875).

IV. Z 0,1500 g substancji otrzymano 0,1820 g BaSO_4 .

Dla $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{OS}$ wyliczono:

C 70,21 H 4,25 S 17,02.

znaleziono:

I. C 69,84 H 4,28
 II. C 69,89 H 4,18
 III. S 16,72
 IV. S 16,67.

Z danych powyższych wynika, że badany produkt jest to kwas β -tionaftoesowy.

Sól potasowa i barowa zostały otrzymane przez rozpuszczenie tiokwasu w ługu potasowym albo w roztworze wodorotlenku barowego oraz następne odparowanie roztworu do sucha. Przez dodanie do dokładnie odważonej ilości tiokwasu obliczonej ilości ługu sodowego wytworzono roztwór czystej soli sodowej i z niego drogą podwójnej wymiany z octanem ołowiaowym, siarczanem miedzi i azotanem srebra uzyskano sole tych metali. Ich pewne cechy podano już wyżej.

Rozpuszczono w wodzie 20 g surowego β -tionaftoesanu sodowego (niewielka pozostałość nierozpuszczalna okazała się dwusiarczkiem dwu- β -naftoylu) i do tego roztworu, mieszając go, dodawano porcjami roztwór jodu w jodku potasowym, aż do trwałego utrzymania się barwy jodu. Powstały osad (7 g) szaro żółty, po przemyciu wodą i alkoholem, i po stwierdzeniu jego złej rozpuszczalności w eterze i acetonie, był wielokrotnie krystalizowany początkowo z gorącego chloroformu, następnie z gorącego benzenu

z dodatkiem węgla aktywnego. W ten sposób doprowadzono go do barwy białej i niezmienniej temp. topn. 185—186°. Nieco powyżej 180° żółknie.

Jego analiza dała wyniki następujące:

I. Z 0,1720 g produktu otrzymano 0,4435 g CO_2 i 0,0599 g H_2O .
 II. Z 0,1732 g produktu otrzymano 0,4469 g CO_2 i 0,0602 g H_2O .
 III. Z 0,1602 g produktu otrzymano 0,2013 g BaSO_4 .
 IV. Z 0,1698 g produktu otrzymano 0,2115 g BaSO_4 .

Dla $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{OS}$ wyliczono:

C 70,58 H 3,74 S 17,11.

znaleziono:

I. C 70,32 H 3,89
 II. C 70,39 H 3,88
 III. S 17,26
 IV. S 17,11.

Jak widać, dane analizy odpowiadają wzorowi $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COSSCOC}_{10}\text{H}_7$.

Streszczenie.

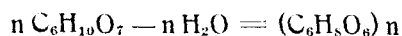
W pracy niniejszej otrzymano: 1) kwas β -tionaftoesowy, β - $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COSH}$, żółty produkt krystaliczny, topn. w temp. 44—45,5° oraz jego sole: sodową, potasową, ołowiawą, srebrową i miedzi; 2) dwusiareczek dwu- β -naftoylu, β - $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COSSCOC}_{10}\text{H}_7$ - β , bezbarwną substancję krystaliczną o temp. topn. 185—186°.

Zakład Chemii Organicznej Politechniki Warszawskiej.

O dwuocianie i dwuazotanie kwasu poligalakturonowego.

K. Smoleński i W. Pardo.

W świetle badań, wykonanych w ostatnich latach 15 przez Suarez'a, Fellenberg'a, F. Ehrlich'a, K. Smoleńskiego i inn., związki pektynowe należy uznać za pochodne kwasu poligalakturonowego. Kwas poligalakturonowy jest substancją, zbudowaną z większej liczby cząsteczek kwasu d-galakturonowego, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$, przez odjęcie cząsteczek wody:



Liczba cząsteczek n nie jest znana. Wszyst-

kie grupy aldehydowe są związane; wynika z tego teoretycznie, że liczba wolnych grup alkoholowych (OH) w każdej resztkie kwasu poligalakturonowego wynosi dwie.

W celu dalszego poznania własności i budowy kwasu poligalakturonowego zajęliśmy się otrzymaniem jego estrów kwasowych, a przede wszystkim: octanów i azotanów.

Sam kwas poligalakturonowy otrzymujemy według metody, opracowanej już dawniej przez K. Smoleńskiego i W. Włostowską¹⁾, używając wyśtoków buracza-