

# O działaniu siarki na sole barowe kwasów aromatycznych

przez

Prof. Dra Bronisława Radziszewskiego,  
Członka korespondenta Akademii.

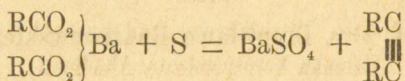


Bezpośredniem działaniem siarki na ciała organiczne mało się dotychczas zajmowano. Pole to leżące dotychczas odłogiem, zdaje się jednak obiecywać piękne i obfite plony. To téż prace PFANKUCHA <sup>1)</sup> tyczące się działania siarki na sole kwasów organicznych zwróciły na siebie powszechną uwagę; a to tém bardziej, że wykazywały zupełnie nowe reakcyje chemiczne i że były wykonane w pracowni Prof. KOLBEGO, który słusznie szczyci się uznaniem jako jeden z najbieglejszych eksperymentatorów. Na nieszczęście okazuje się, że wyniki do jakich doszedł w swych pracach PFANKUCH nieodpowiadają ściśle obserwowanym faktom. Nie piérwszy to raz i zapewne nie ostatni, PFANKUCH stwierdził na sobie niebezpieczeństwo, jakiemu ulegają młodzi zwłaszcza chemicy,

---

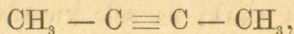
<sup>1)</sup> *Journal für praktische Chemie, herausgegeben und redigirt von Hermann Kolbe. Neue Folge. tom VI. str. 110 i dalsze.*

wówczas gdy się zbytecznie poddadzą teoretycznym marzeniom PFANKUCH widocznie zapatrzywszy się na empiryczne prawa BERTHOLLETA i posilkując się wspomnieniami elektrochemicznej teorii BERZELIUSZA wyrobił w sobie przeświadczenie, że siarka działając w wyższej ciepłocie na sole barowe kwasów organicznych, musi utworzyć siarkan barowy i odpowiedny węgiel wodu. Działanie więc to chemiczne miałooby przebiegać według ogólnego wzoru:

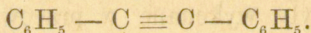


gdzie R. oznacza jakąkolwiek bądź grupę węglków wodu.

Dla dowiedzenia tego równania PFANKUCH przytacza dwa nowe przez siebie zauważane fakta, a mianowicie, że octan barowy ogrzewany z siarką miał mu dać siarkan barowy i węgiel wodu



a będzwinian barowy w tychże samych warunkach miał dać siarkan barowy i tolan,



Ilość tego ostatniego miała być tak znaczną iż PFANKUCH radzi używać tego działania chemicznego do otrzymywania tolanu, twierdząc, że dobrze prowadzona operacja daje 90 na 100 teoretycznie obliczonej ilości tolanu. Badania jednak moje okazują z całą pewnością, że działanie to przebiega zupełnie inaczej; że siarkan barowy nie tworzy się wcale, a natomiast powstaje siarczek barowy, bezwodnik węglowy i węgiel wodu niezawierający grupy:



Fakta obserwowane przezemnie są następujące:

a) Przebieg działania siarki na będzwinian barowy.

Badaniem tego działania zajmował się już PFANKUCH (l. c.). Z rozmaitych względów teoretycznych, które mi się pierwotnie nasunęły podczas badania siarki na fenilooctan barowy, zająłem się powtórzeniem téj pracy, wspólnie z b. uczniem moim p. Antonim SOKOŁOWSKIM.

Suchy będzwinian barowy, zmieszany z ilością obliczoną według powyższego wzoru, lub téż z ilością dwa, trzy, cztery i pięć razy większą, ogrzewany w małych retortach, dawał nam zawsze gazy, ciecz zbierającą się w odbiéralniku i pozostałość stałą w retorcie.

Pomiędzy gazami wywięzującymi się podczas suchego przekraplania z łatwością wykryliśmy za pomocą azotanu ołowiowego i wody barowej, obecność kwasu siarko-wodowego i bezwodnika węglowego. Ten ostatni znajdował się zawsze w tak znacznej ilości, iż należy go poczytać za przetwór normalny a nie drugorzędny.

Ciecz zbierająca się w odbiéralniku, za pomocą cząsteczkowania i krystalizacyi dała się rozdzielić na następujące ciała.

1. Benzol  $C_6H_6$ , sprawdzony przez nas za pomocą punktu wrzenia, zestalenia się w mieszaninie oziębiającej i za pomocą utworzonego nitrobenzolu, który po odtlenieniu wodem w chwili wywiązania się dawał charakterystyczne oddziaływania właściwe anilinie.

2. Dwufenil  $C_6H_5 - C_6H_5$ , topiący się stale w  $70,5^\circ C$  i krystalizujący się z wysoku w piękne,

połyskujące się blaszki, posiadające woń olejku różanego.

0.237 gm. tego ciała dało po spaleniu w strumieniu tlenu, 0,8102 bezwodnika węglowego, czyli węgla 0,2209 i 0,1449 wody czyli 0,0161 wodu — z czego się oblicza:

wzór $C_{12}H_{10}$	wymaga	znaleziono
$C_{12}$ — 144	93,51	C — 93,20
$H_{10}$ — 10	6,49	H — 6,79
<hr/> 154	<hr/> 100,00	

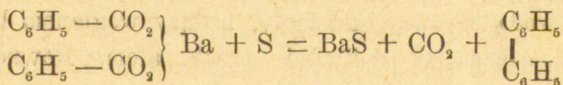
3. Kwas bęźdzwinowy, topiący się w  $120^{\circ}C$  i krystalizujący przez wzniesienie w charakterystyczne igły. Sól srebrowa tego kwasu po wyprażeniu w tygielku porcelanowym pozostawiła srebra metalicznego 47.21 na sto, bęźdzwinian srebrowy zawiera 47,16 Ag, na sto.

4. Benzofenon  $C_6H_5 - CO - C_6H_5$ , topiący się w  $46^{\circ}C$ . a wrzący w ciepłocie  $300^{\circ}C$ . Po stopieniu zostawał dłuższy czas w stanie ciekłym; po wrzuceniu jednak doń kawałka kryształu benzofenonu, pochodzącego z innego źródła, natychmiast skryształizował się, co dostatecznie jego tożsamości udowadnia i z tego powodu oddzielny rozbiór pierwiastkowy tego ciała nie był skutecznym.

5. Połączenia merkaptanowe, nieoznaczonego przez nas składu, które łączyły się chciwie z tlenkiem rtęciowym i zawierały siarkę; rozbiór jednak chemiczny nie doprowadził do żadnego rezultatu. Prawdopodobnie była to mieszanina niedająca się rozdzielić za pomocą cząsteczkowania. Część wrząca pomiędzy  $295 - 300^{\circ}C$ . posiada w stanie pary prześliczną barwę szmaragdową; zebrana w odbiéralniku ma

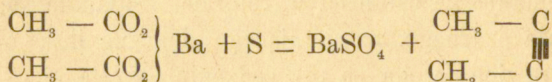
barwę fioletową, następnie żółtą, a w końcu wydzielając kwas siarkowodowy, w większej części krystalizuje się. Ciało krystalizujące się jest benzofenonem. Pozostała część ciekła, poddana przeparowaniu, przedstawia znowu téż same barwne zjawiska.

Po otrzymaniu tych rezultatów, przystąpiliśmy do badania pozostałości w retorcie. Składała się ona z ciała czarnego, zawierającego znaczną ilość węgla. Wytrawiona wodą po precedzeniu dawała ciecz bezbarwną, która za dodaniem kwasu solnego wydzielala obficie kwas siarkowodowy; za dodaniem zaś kwasu siarkowego, powstawał jednocześnie osad biały, nierozpuszczalny w kwasach. Było więc siarczek barowy. Pozostałość, po wytrawieniu wodą, stopiona ze sodą i salétrą, zawierała zaledwie ślady soli barowych. Tak więc bar niemal wyłącznie znajdował się w postaci siarczku, który w téj ciepłocie nie mógł powstać z węgla i siarkanu barowego. Zbierając powyższe fakta, spostrzeżone w kilkakrotnie powtarzanych doświadczeniach, do których użyliśmy przeszło dwa kilogramy bédźwinianu barowego, łatwo przyjść do wniosku, że benzol i benzofenon powstał tutaj przez działanie samego ciepła na bédźwinian barowy; że połączenia merkaptanowe, jak niemniej węgiel i kwas siarkowodowy, powstały w skutek drugorzędnego działania siarki na benzofenon i dwufenil. Powstawanie zaś dwufenilu, bezwodnika węglowego i siarczku barowego wyjaśnia wzór następujący:



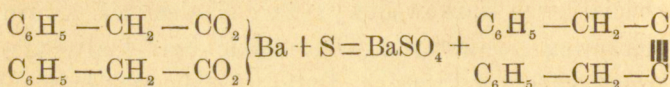
## b) Działanie siarki na feniloctan barowy.

Gdyby siarka z octanem barowym dawała istotnie siarkan barowy i węgiel wodu  $C_4H_6$ , to feniloctan barowy ze siarką dać by powinien siarkan barowy i węgiel wodu  $C_{16}H_{12}$ , a to w ślad wzorów następujących:



octan barowy

węgiel wodu PFANKUCHA



feniloctan barowy.

Celem sprawdzenia tego przypuszczenia wykonałem doświadczenie następujące:

Suchy feniloctan barowy, został dokładnie zmieszany z kwiatem siarczanym i wsypany do niewielkiej retorty. Szyjka retorty została szczelnie połączona z odbiéralnikiem, w którego tubulaturze znajdowała się rurka szklanna odprowadzająca gazy do dwóch połączonych ze sobą flaszek WOOLFA; w jednej flasce znajdował się rozczyń azotanu ołowiowego, a w drugiej rozczyń wodnika barowego. Retortę ogrzewałem najprzód miernie, a następnie aż do ciepłoty topienia szkła. Podczas całego przebiegu działania wywieźywały się gazy, które z azotanem ołowiowym dawały osad czarny, będący siarczkiem ołowiowym a z wodą barową osad biały, będący węglanem barowym, o czym się dokładnie przekonałem. Równocześnie w zbiéralniku gromadziła się ciecz, która natychmiast się zestalała. Część ta zestalona, została wy-

żęta w bibule i kilkakrotnie przekrystalizowana, najprzód z wysokoku a następnie z eteru. Połączenie chemiczne w ten sposób otrzymane krystalizowało się z wysokoku w postaci białych połyskujących płatków, ostro zakończonych; płatki te skupiając się, tworzą niekiedy cienkie rombowe blaszki, których brzegi są nierówne, jakby powyrywane. Z eteru, przy powolnym odparowywaniu przez grubą warstwę bibuły, osadza się w postaci pięknych, przezroczystych tabliczek. Topi się w  $120^{\circ}$  C.

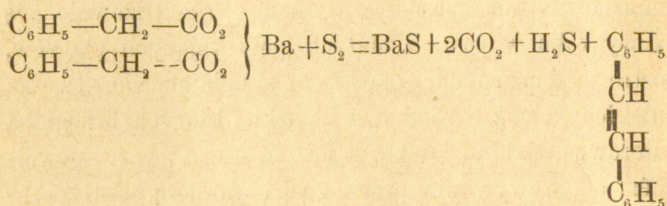
Rozbiór chemiczny dał mi liczby następujące :

0.302 gm badanego ciała, po spaleniu w strumieniu tlenu, dało 1.028 gm  $\text{CO}_2$ , czyli 0.2803 C, i 0.1872 wody, czyli 0.0208 wodu, co odniesione do 100, daje 92.81 C i 6.88 H.

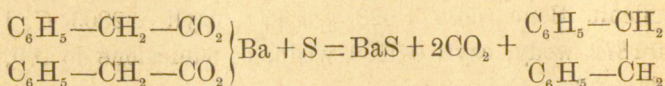
Wypadek ten najlepiej daje się wyrazić wzorem  $(\text{C}_7\text{H}_6)_n$ . Eteryiczny rozczyń tego węgleka wodu, za dodaniem bromu, wydziela białe, połyskujące igielki, które przemyte zimnym eterem i wysuszone topiły się w  $20.23^{\circ}$  C.

0.2231 gm tego związku spalone w rurce zatopionej z kw. azotowym, dwuchromanem potasowym i azotanem srebrowym, dały 0.2461 Ag Br czyli 0.1047 Br, co odpowiada 46.92 bromu na sto. Zarówno własności fizyczne, jak i powyższe rozbiory okazują, że otrzymane ciało jest stylbenem; w samej rzeczy, stylben wymaga  $93.33^{\circ}$  C i 6.66 H a jego dwubromek topi się w  $233^{\circ}$  C i zawiera 47.05 Br na sto. Część pozostała w retorcie i tym razem nie zawierała wcale siarkanu barowego, ale natomiast złożona była z węgla i siarczku barowego. Działanie więc siarki na

fenilooctan barowy wyrazić się daje następującem równaniem:



Biorąc na uwagę powstawanie dwufenilu pod a) wykazane, w tém działaniu należało się spodziewać dwubenzylu, nie stylbenu, a to w ślad równania



Przypuszczałem przeto, że pierwotnie powstały dwubenzyl zostaje zamienionym na kw. siarkowodowy i na stylben; takie jednak działanie siarki na węglęki wodu, dotychczas nie jest znanem; tém więcj przedstawia interesu i dlatego postanowiłem zbadać jakie jest.

### c) Działanie siarki na dwubenzyl.

Dwubenzyl przeznaczony do tego celu otrzymany został w skutek działania sodu metalicznego na chlorek benzylu; przyczem zauważyłem, iż wydatek jest nierównie lepszy, jeżeli sól działa nie na eteryczny roztwór chlorku benzylu, jak doradza FIRTIG, ale na sam chlorek benzylu, bez eteru.

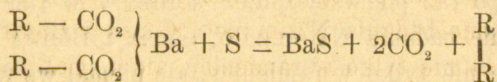
30 gm tak otrzymanego i starannie oczyszczonego dwubenzylu, zostało zmieszane z 12 gm siarki i poddane przekropleniu. Zaraz z początku ogrzewa-



nia, skoro ciecz w retorcie wrzść zaczęła, wywięzywał się kwas siarkowodowy bardzo obficie. W odbieralniku zaś zbierała się ciecz, która natychmiast się zestalała. Ciało zestalone, po trzechkrotném przekryształizowaniu, było zupełnie jednorodne, topiło się w  $120^{\circ}$  C i posiadało wszystkie własności stylbenu. Rozczyn eteryczny tak otrzymanego stylbenu dawał z bromem osad złożony z cienkich połyskujących igiełek, które się topiły w  $232^{\circ}$  C.—0.203 gm. tego dwubromku, analizowane metodą CARIUSA, dały 0.2249 Ag Br, czyli 0.09558 bromu, co stanowi 47.05 Br na sto. Wzór zaś  $C_{14}H_{12}Br_2$  wymaga 47.05 Br na sto.

Tak więc nie ulęga najmniejszej wątpliwości, że wskutek działania siarki na dwubenzyl, otrzymuje się kw. siarkowodowy i stylben: co dostatecznie wyjaśnia powstawanie stylbenu w miejsce benzylu, podczas działania siarki na fenilooctan barowy.

Prawidłowy więc przebieg działania siarki na sole barowe kwasów aromatycznych, — że nie chcemy więcej rozszerzać naszych wniosków opartych na powyższych faktach, — daje się wyrazić następującém ogólném równaniem:



Prócz tego jednak powstawać mogą i powstają w rzeczy samej drugorzędne przetwory, wskutek oddziaływania siarki na utworzony  $R - R$ .