

## Przyczynki do znajomości kwasu $\beta$ -rezorcylowego.

podał dr. Jan Zawidzki.

Badając szybkość procesu karboksylowania rezorcyny, natrafiłem na trudności w oznaczaniu analitycznym kwasu  $\beta$ -rezorcylowego, co mnie skłoniło do bliższego zbadania zachowania się tego kwasu.

*Otrzymanie.* Według Kostaneckiego i Bistrzyckiego (Berichte d. Chem. Gesell. 18, 1983) kwas  $\beta$ -rezorcylowy czyli 2,4 dwuoksybenzoowy otrzymuje się przez półtoragodzinne gotowanie 20 g rezorcyny ze 100 g  $\text{KHCO}_3$  oraz 200 g wody. Po ochłodzeniu tej mieszaniny strąca się kwas  $\beta$  rezorcylowy nadmiarem  $\text{HCl}$ , odfiltrowuje i osad wyciąga eterem. Roztworowi eterycznemu odbiera się kwas rezorcylowy, kłócąc go z wodnym roztworem  $\text{NaHCO}_3$ , oddziela ten roztwór od eteru, po oddzieleniu zakwasza kwasem solnym i ponownie ługuje eterem. Wreszcie wyciąg eteryczny odparowuje do suchości na kąpieli wodnej. Otrzymane żółtawe kryształy przekształcają się następnie z wrzącej wody, do której dodano węgla zwierzęcego. W razie takiego postępowania wydatek kwasu ma wynosić około 80% teoretycznego.

Wykonywając wielokrotnie powyższe manipulacje, przekonałem się, że można je znacznie uprościć. Mianowicie pierwotną mieszaninę, otrzymaną przez gotowanie rezorcyny z roztworem sody, należy przesycać kwasem solnym nie po ochłodzeniu lecz zaraz na gorąco. Wówczas kwas  $\beta$ -rezorcylowy opadnie w zbitych ciężkich kryształkach prawie zupełnie białych, które po odsączeniu, przemyciu i dwukrotnym przekształcowaniu z wody wrzącej, nie pozostawiają nic do życzenia pod względem czystości.

Otrzymany tą drogą wydatek kwasu  $\beta$ -rezorcylowego wynosi nie wiele więcej jak 50% teoretycznego (lub 75% na wagę użytej rezorcyny), a zatem znacznie mniej aniżeli podaje Kostanecki (80%). Wątpię jednak, by ta ostatnia liczba była słuszną, bowiem pomimo bardzo starannego pilnowania się przepisu Kostaneckiego, nie udało mi się ani razu otrzymać tak wysokiego wydatku. Zresztą jest to mało prawdopodobnym już z tego względu, że jak następnym razem postaram się udowodnić, reakcja zachodząca pomiędzy rezorcyną a sodą, jest odwracalna, a zatem nie dobiega do końca.

Kwas  $\beta$ -rezorcylowy można otrzymać z rezorcyny również działaniem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Ze względu jednak, że wydatek kwasu wynosi w tym razie zaledwie około 30% teoretycznego, sposób ten jest co najmniej nieekonomiczny. Że istotnie w obu sposobach postępowania otrzymuje się tenże sam kwas  $\beta$ -rezorcylowy, dowodzą pomiary przewodnictwa elektrolitycznego, których wyniki podaje załączona tablica.

TABLICA I.

$t=25,0^\circ \text{C}$ .

v	dział. $\text{NaHCO}_3$	dział. $\text{Na}_2\text{CO}_3$	wedł. Ostwalda
64	56,4	56,4	78,6
128	77,4	77,3	80,3
256	104,7	105,0	108,2
512	137,0	137,7	142,5
1024	173,7	174,5	181,7

W tablicy tej pierwsza kolumna podaje ilość litrów wody, w których rozpuszczono cząsteczkę gramową (mol) kwasu, zaś kolumny 2, 3 i 4 odpowiednie przewodnictwo cząsteczkowe. Z tych 2-ga przewodnictwo cząsteczkowe kwasu otrzymanego działaniem  $\text{NaHCO}_3$ , 3 ciał działaniem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , a ostatnia dane otrzymane przez Ostwalda <sup>1)</sup>. Jak widać, liczby kolumny 2 i 3-ej zgadzają się ze sobą w zupełności, natomiast różnią się o 3,6% od danych Ostwalda. Przyczynę tej różnicy można tłumaczyć tem, że Ostwald miał w ręku czysty preparat, gdy tymczasem ja, chcąc wykazać tożsamość obu preparatów, przekryształizowałem surowy produkt tylko raz jeden z wody wrzącej.

*Zachowanie się podczas mianowania.* Stała powinowactwa chemicznego kwasu  $\beta$ -rezorcyłowego (stała dysocjacji elektrolitycznej  $K$ ) wynosi, według pomiarów Ostwalda <sup>2)</sup>,  $K=5,15 \times 10^{-2}$ , a zatem jest to kwas względnie słaby, lecz bez porównania silniejszy od kwasu węglowego ( $K=3,2 \times 10^{-7}$ ) <sup>3)</sup> i powinienby się dokładnie oznaczać mianowaniem zasadami silnymi w rodzaju  $\text{NaOH}$  i  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

Wobec tego, że jest to t. zw. dwuoksykwas, którego jedna grupa wodorotlenowa znajduje się w położeniu różnem od orto, niemożliwe jest stosowanie fenoloftaleiny jako indykatora <sup>4)</sup>; używałem przeto jako wskaźników albo oranżu metylowego, albo też  $p$ -nitrofenolu.

a) *Przygotowanie płynów normalnych.* Miano płynów normalnych, któremi się w następstwie posiłkowałem, nastawiałem na 0,2 normalny (0,1 mol na liter) kwas bursztynowy, otrzymany przez rozpuszczenie 2,36 g kwasu w 200  $\text{cm}^3$  wody. Błędy popełnione podczas ważenia i przesypywania substancji, oraz kalibrowania naczynia mogły zmienić powyższe miano co najwyżej o  $\pm 0,05\%$ , czyli że kw. bursztynowy był  $0,2 \pm 0,001$  norm.

Na 2  $\text{cm}^3$  tego kwasu używano 21,56  $\text{cm}^3$  roztworu  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , a zatem ten ostatni był 0,01856 norm. <sup>5)</sup>. Że jednak przypuszczalny błąd w odmierzeniu kw. bursztynowego mógł wynosić mniej więcej  $\pm 0,03\%$ , zaś omyłka w odmierzeniu ługu z biurety  $\pm 0,02 \text{ cm}^3$ , czyli około  $\pm 0,1\%$ , więc miano wodorotlenku barowego było dokładne na  $\pm 0,13\%$ .

Kwas solny nastawiano na powyższy ług, przyczem 20,02  $\text{cm}^3$   $\text{HCl}$  używały 19,98  $\text{cm}^3$   $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Stąd miano  $\text{HCl}=0,01853$  norm. z dokładnością do  $\pm 0,25\%$ .

<sup>1)</sup> W. Ostwald. Zeitschr. f. phys. Chem. 3, 249 (1889).

<sup>2)</sup> W obszernej pracy Ostwalda nad stałemi powinowactwa chemicznego kwasów organicznych (Zeitschr. f. phys. Chem. 3, 249 (1889) wkraśl się co do kwasu  $\beta$ -rezorcyłowego błąd drukarski. Mianowicie na str. 249 i 250 wszędzie gdzie wydrukowano kw.  $\alpha$ -rezorcyłowy winno być kw.  $\beta$  rezorcyłowy i odwrotnie. Tenże sam błąd przedostał się następnie do dzieła F. Kohlrauscha i Holborna „Das Leitvermögen der Elektrolyte.“ Lipsk 1898. Na str. 180 należy przy kw. rezorcyłowym zamienić oznaczenia  $\alpha$  na  $\beta$  i odwrotnie.

<sup>3)</sup> Patrz Knox, Ostwald. Zeitschr. f. phys. Chem. 23, 159 (1897).

<sup>4)</sup> Patrz Ostwald, Zeitsch f. phys. Chem. 3, 242 (1889).

<sup>5)</sup> Wszelkie dane liczbowe odnoszące się do mian roztworów przedstawiają średnie z kilku niezależnych oznaczeń. Również zaznaczyć należy, że wszystkie naczynia były jaknajstaranniejsz skalibrowane.

b) *Mianowanie czystego kwasu  $\beta$ -rezorcylowego.* Roztwór 0,02 norm. kwasu rezorcylowego otrzymano przez rozpuszczenie w 500  $cm^3$  wody 1,63 g kwasu przesuszonego w powietrzu w zwykłej temperaturze, t. j. zawierającego pół cząsteczki wody krystalicznej. Ze względu, że kw. rezorcylowy nie jest w tym stopniu rozpuszczalny w wodzie w zwykłej temperaturze, przeto dany roztwór przygotowano na gorąco, a po ostygnięciu dopełniano flaszkę miarową do kreski. Tak otrzymane roztwory, aczkolwiek przesycone, trzymały się całymi tygodniami nie wykrystalizowując ani też nie zmieniając miana.

Stosując p nitrofenol jako indykator używano na 10  $cm^3$  tego kwasu 10,81  $cm^3$  roztworu  $Ba(OH)_2$ , co odpowiada mianu  $=0,02005$  norm. zamiast 0,02 norm., czyli za dużo o 0,25%. Że jednak błąd powyższego mianowania wynosił około  $\pm 0,1\%$ , a miano samego  $Ba(OH)_2$  było dokładne na  $\pm 0,13\%$ , więc dana różnica nie przekraczała granicy błędów doświadczalnych. Szereg mianowań wykonany w kilka miesięcy później ze świeżo przygotowanymi roztworami dał identyczny rezultat, miano kw. rezorcylowego otrzymano również o 0,25% za wielkie. Z tego wynika, że kwas rezorcylowy daje się zupełnie dokładnie mianować z użyciem nitrofenolu jako indykatora.

Z oranżem metylowym jako indykatorem trudno jest dokładnie mianować kw. rezorcylowy, gdyż zmiana zabarwienia następuje nie dość raptownie i wyraźnie i tem mniej wyraźnie im więcej dodano oranżu. Chcąc otrzymać jako tako zgodne wyniki, należy mianować aż do wystąpienia dość silnego żółtego zabarwienia oranżu o pewnem stałem natężeniu. W tych warunkach używano na 10  $cm^3$  kwasu 10,70  $cm^3$  roztworu  $Ba(OH)_2$ , co odpowiada mianu 0,01986 norm. zamiast 0,02 norm., czyli o 0,7% za mało. Kiedy zamiast jednej dodawano dwie lub trzy krople oranżu błąd ten wzrastał do 1% i wyżej.

Wobec tego, że stała powinowactwa chemicznego paranitrofenolu <sup>1)</sup> wynosi  $K=1,2 \times 10^{-5}$ , a oranżu metylowego <sup>2)</sup> mniej więcej tyleż  $K=3,0 \times 10^{-5}$ , odmienne zachowanie się kw. rezorcylowego przy mianowaniu z temi indykatorami można tłumaczyć tylko w sposób następujący: Nitrofenol posiada tylko własności kwasowe, zaś oranż metylowy okazuje jednocześnie słabo rozwinięte własności kwa-sowe, oraz zasadowe. Naogół więc, mianując jakikolwiek kwas roztworem zasady należy użyć w przypadku nitrofenolu nieco więcej zasady aniżeli wymaga teoria, z oranżem zaś metylowym nieco mniej. Ta różnica w zachowaniu się obu indykatorów uwidocznia się już w razie mianowania silnych kwasów silnymi zasadami, jak np. kwasu solnego roztworem wodorotlenku barowego, szczególniej silnie występuje jednak wobec kwasów słabych. Ostwald <sup>3)</sup> zaznacza w swej „Chemii analitycznej,“ że oranż metylowy nie nadaje się do mianowania słabych kwasów ze względu, że w chwili przejścia punktu neutralizacji (zobojętnienia) ilość jonów wodoru słabego kwasu jest niedostateczna do wytworzenia widocznej ilości niezdysojowanych cząsteczek oranżu, wobec czego czerwienienie roztworu występuje stopniowo—reakcja jest niewyraźna. Zachowanie się kw. rezorcylowego podczas mianowania oranżem wniosek ten potwierdza w zupełności.

<sup>1)</sup> K. Bader, Zeit. f. phys. Chemie 6, 297 (1890).

<sup>2)</sup> K. Winkelblech, Zeit. f. phys. Chemie 36, 572 (1901).

<sup>3)</sup> W. Ostwald, Analytische Chemie. wyd. 2. Lipsk. 1897, str. 117.

c) *Mianowanie sody.* Roztwór 0,2 norm. sody przygotowano rozpuszczając odpowiednią ilość  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (preparat Mercka „pro analysi“) w wodzie, a następnie mianowano kwasem solnym i oranżem metylowym, postępując według metody Küstera <sup>1)</sup>, t. j. mianowano do stałego zabarwienia oranżu, odpowiadającego zabarwieniu, jakie daje nasycony roztwór dwutlenku węgla w wodzie. W tych warunkach zużyto na  $2 \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$  —  $21,74 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$ , co odpowiada mianu sody 0,2015 norm. zamiast 0,2 norm. Podobny rezultat otrzymałem z sodą, którą sam kilkakrotnie przekryształizowałem, a następnie wyprażyłem mianowicie zamiast miana 0,1 norm. 0,1006 norm. Z tego wynika, że metodę Küstera można stosować do bardzo rozcieńczonych roztworów tylko z pewnym zastrzeżeniem.

d) *Mianowanie kwasu rezorcyłowego w obecności sody.* W tym kierunku przeprowadziłem cały szereg oznaczeń, posilkując się oranżem metylowym jako indykatorem <sup>2)</sup>, przyczem raz zmieniałem stężenie sody w badanych roztworach, innym razem natomiast stężenie kwasu. Badania te nie doprowadziły do pożądanego rezultatu, więc też uważam za zbyt liczne przytaczać odpowiedni materiał liczbowy. Zaznaczę tylko naogół, że im więcej dodawano sody do roztworu, tem słabszem okazywało się miano kwasu rezorcyłowego, różnice zaś pomiędzy wartościami teoretycznymi a doświadczalnymi wzrastały od 1 do 10%. Jednakże ściślej proporcjonalności pomiędzy wielkością owych różnic, a ilością dodanej sody nie można było wykryć.

*Zachowanie się roztworów wodnych kwasu  $\beta$ -rezorcyłowego podczas gotowania.* Chcąc oznaczać kwas rezorcyłowy w obecności sody w ten sposób, że daną mieszaninę przesyca się naprzód nadmiarem innego kwasu (HCl), wypędza kwas węglowy gotowaniem roztworu, a następnie po ochłodzeniu mianuje roztworem wodorotlenku barowego i nitrofenolem, przedsięwziąłem naprzód badania nad zachowaniem się roztworów samego kw. rezorcyłowego podczas gotowania. W tym celu napełniłem małe kolbki Erlenmeyera roztworem 0,02 norm. kwasu, zatykałem korkiem, przez który przechodziła mała chłodnica, a następnie ogrzewałem wprost na palniku bunsenowskim, aż do wrzenia.

Załączona tablica podaje wyniki oznaczeń, przyczem nadmienić należy, że w pierwszej kolumnie podano w minutach czas wrzenia roztworu, a w następujących miano roztworu wyrażone w centym. sześcien. zużytego wodorotlenku barowego. Przytem w pierwszej seryi doświadczeń wlewano do kolbek po  $10 \text{ cm}^3$  roztworu kwasu, zaś w drugiej po  $10 \text{ cm}^3$  kwasu oraz  $10 \text{ cm}^3$  czystej wody.

TABLICA II.

minut	m i a n o	
	I	I
0	10,73	10,70
2	10,44	10,40
3	10,30	10,21
4	10,10	—
5	9,95	9,97

<sup>1)</sup> F. W. Küster, Zeitschr. f. anorgan. Chemie, 13, 127 (1896).

<sup>2)</sup> W obecności kwasu węglowego p-nitrofenol zupełnie się nadaje jako indykator.

Jak widać, po 5 minutach ogrzewania zmniejszyło się w obu przypadkach stężenie kwasu rezorcyłowego o całe 8%. Równoległe doświadczenia z 0,1 norm. roztworem kwasu solnego wykazały, że miano jego nie ulegało żadnej zmianie nawet po 10-ciu minutowem gotowaniu. Z tego wnioskować należy, że w wodnych roztworach kwas  $\beta$ -rezorcyłowy ulega w wyższej temperaturze 100° rozkładowi na rezorcynę i kwas węglowy.

\* \* \*

Na zakończenie tej notatki składam prof. W. Ostwaldowi, dyrektorowi lipskiego Zakładu chemii fizycznej, w którym powyższe pomiary zostały dokonane, serdeczne podziękowanie za okazaną pomoc i życzliwość.

Ryga, Politechnika. W maju 1901 r.

## Działanie kwasu szczawowego na gips.

przez Ed. Kleina.

W pewnych stadiach fabrykacji kwasu szczawowego zauważyłem, że w miejscach, w których z powodu obecności wolnego kwasu siarczanego nie powinien istnieć współcześnie szczawian wapnia, związek ten jednak się tworzy.

Jak wiadomo  $\left. \begin{array}{l} \text{COO} \\ | \\ \text{Ca} \\ | \\ \text{COO} \end{array} \right\}$  rozkłada się za pomocą  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , przyczem otrzymujemy gips i roztwór kw. szczawowego. Roztwór ten odparowujemy w obecności nadmiaru  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , przyczem wydziela się będący w roztworze siarczan

wapnia, z którego wymywamy  $\left. \begin{array}{l} \text{COOH} \\ | \\ \text{Ca} \\ | \\ \text{COOH} \end{array} \right\}$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; w tym przemytym gipsie, nie zawierającym wolnego  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ , znajdowałem jednakże znaczne jego ilości w postaci szczawianu wapnia. Powstania tego ostatniego nie umiałem sobie wytłumaczyć, gdyż chcąc ustrzedz się, żeby do parownic nie dostawał się szczawian wapnia lub siarczan, mogący zawierać cząsteczki szczawianu, zwracałem baczna uwagę, by parownice napełnione były zupełnie przezroczystym płynem, chociaż w razie, gdyby nawet w parownicach znalazł się osad szczawianu wapnia, to powinienby w nadmiarze wolnego  $\text{H}_2\text{SO}_4$  uleść rozkładowi.

Pragnąc zbadać przyczynę powstawania szczawianu wapnia i usunąć straty spowodowane wskutek niego, rozpocząłem dłuższe studia laboratoryjne, których rezultaty chcę tu w krótkości, z powodu zaciekawienia jakie we mnie wzbudziły, podać, zwłaszcza, że nasuwa się przypuszczenie, iż podobnego rodzaju cofanie się wstecz reakcyi może też zachodzić w fabrykacji superfosfatów, kwasu winnego, fosforowego i t. p.

Chodziło mi przede wszystkim o dokładne naśladowanie w laboratorium procesu, zachodzącego w fabrykacji, by się upewnić, czy szczawian wapnia nie dostaje się do roztworu. Rozkładałem powyższy związek za pomocą  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i filtrowałem; filtrat, zupełnie przezroczysty, odparowywałem do krystalizacyi przyczem osadzał się  $\text{CaSO}_4$ . Tak w  $\text{CaSO}_4$ , jak i w kryształkach  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$