

LATVIJAS  
ŪNIVERSITĀTES RAKSTI  
ACTA UNIVERSITATIS LATVIENSIS

---

ĶĪMIJAS FAKULTĀTES SERIJA

I. SĒJUMS  
I. TOMUS

№ 7—10

---

R Ī G A, 1 9 3 0

p/w  
144k

8

L'U ZINĀTNISKĀ  
BIBLIOTĒKA  
93-3370



## Par simmetriskiem di-n-alkil-di-fenil-etaniem un to stereoisomeriju

A. Liepiņš

### VISPĀRIGĀ DAĻA.

#### Ievads.

Stereoisomerija pie organiskiem savienojumiem ar diviem strukturāli vienādiem asimmetriskiem oglekļatomiem saistīja pētnieku visplašāko uzmanību jau no stereokīmijas iedzimšanas momenta un tika pētīta pie dažādu funkciju vielām, izņemot ogļūdeņražus, pie kuriem to pirmo reizi novēroja šī darba autors<sup>1)</sup>. Pirmais šāds ogļūdeņradis bija simmetriskais di-metil-di-fenil-etans (1,2-di-metil-1,2-di-fenil-etans, 2,3-di-fenil-butans), kas tika iegūts divās stereoisomerās modifikācijās<sup>2)</sup>.

Šī ogļūdeņraža stereoisomerijas atklāšanas vēsture pamācoša tānī ziņā, ka tā rāda, cik nedrošs kritērijs vielas struktūras noteikšanai reizēm ir vielas iegūšanas reakcija, kas nereti saistīta ar intramolekulāro pārgrupēšanos. Šī vēsture arī rāda, ka reizēm fakti, kādus paredz teorija, paiet gaŗam neievēroti, ja piegrieŗ par daudz uzmanības vielas ārējam īpašībām, piem. agregātiskam stāvoklim.

Sim. di-metil-di-fenil-etans veidojas, vispirms natrijam iedarbojoties uz 1<sup>1</sup>-halogen-etil-benzolu,  $C_6H_5-CHX-CH_3$ .

M. Berthelot<sup>3)</sup> pirmais iedarbojas ar natriju uz 1<sup>1</sup>-brom-etil-benzolu, pie kam viņš ieguva biezu, augstāk par 300° verdošu ogļūdeņradi, „stirilu“, kuŗa sastāvu, pretēji tānī laikā jau vispār pieņemtām struktūras formulām, viņš izteica ar formulu  $2[C_6H_4(C_2H_5)]$ .

<sup>1)</sup> Skat.: A. И. Лепин, Журн Русск. Хим. Общ. **44**, 1190—1196 (1912); Centr. **1912** II, 2082.

<sup>2)</sup> I. c.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. Chem., N. F., **4**, 588 (1868).

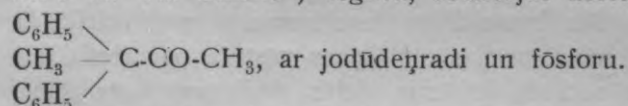
Velāk Radziszewski's<sup>4)</sup>, iedarbojoties ar cinka putekļiem uz to pašu bromīdu  $C_6H_5-CHBr-CH_3$  benzolā, ieguva reizē šķīdru ogļūdeņradi ar v. t. 268—270° un cietu ar k. t. 124°. Uz elementāranalīzes un oksidēšanas rezultātu pamata šķīdram ogļūdeņradim viņš pierakstīja nesimetriskā di-fenil-etana,  $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \rangle CH-CH_3$ , struktūru, bet cieto, acīm redzot uz tā iegūšanas reakcijas pamata, uzskatīja par simetrisko di-metil-di-fenil-etanu,  $(C_6H_5)(CH_3)CH \cdot CH(CH_3)(C_6H_5)$ .

Arī C. Engler's un H. Bethge<sup>5)</sup>, atņemot ar natriju vienā gadījumā hlōru no 1<sup>1</sup>-chlōr-etil-benzola un otrā bromu no 1<sup>1</sup>-brom-etil-benzola, ieguva reizē ar cieto produktu, kas kusa pie 123,5°, šķīdro. Tie nešaubījās, ka cietam ogļūdeņradim atbilst sim. di-metil-di-fenil-etana,  $(C_6H_5)(CH_3)CH \cdot CH(CH_3)(C_6H_5)$ , struktūra; bet šķīdro ogļūdeņradi, ko pēc šo autoru domām jau Radziszewski's bija izpētījis, viņi nemaz nepētīja.

Taļāk, A. Klages's<sup>6)</sup>, iedarbojoties uz 1<sup>1</sup>-jod-etil-benzolu ar cinku, ieguva eļļveidīgu vielu, kas kristalizējās un pēc pārkristalizēšanas absolūtā spirtā kusa pie 126°.

Cieto ogļūdeņradi ieguva arī K. Moritz's un Wolfenstein's<sup>7)</sup>, iedarbojoties ar sērparskābo kaliju uz etil-benzolu, un Weiler's<sup>8)</sup>.

Domājams to pašu ogļūdeņradi (k. t. 127,5—128,5°) W. Thörner's un Th. Zincke<sup>9)</sup> ieguva, reducējot acētofenonpinakolīnu,



Beidzot šo ogļūdeņradi ar k. t. 126° ieguva es<sup>10)</sup>, atņemot bromu ar magniju no 1<sup>1</sup>-brom-etil-benzola. Bet no šīs reakcijas produktiem tika izdalīts vēl otrs, parastā temperatūrā šķīdrs ogļūdeņradis ar v. t. 283—284°, kam pēc analogijas vajadzēja būt identiskam ar šķīdro ogļūdeņradi, kādu tāpat reizē ar cieto bij ieguvis Radziszewski's un citi, iedarbojoties ar natriju vai cinku uz 1<sup>1</sup>-halogen-etil-benzolu. Tomēr analīzes rezultāti un molekulārais svārs rādīja, ka šīs ogļūdeņradis ir nevis

<sup>4)</sup> Ber. 7, 142 (1874).

<sup>5)</sup> Ber. 7, 1127, 1128, (1874).

<sup>6)</sup> Ber. 35, 2639, (1902).

<sup>7)</sup> Ber. 32, 434 (1899).

<sup>8)</sup> Ber. 32, 1056 (1899).

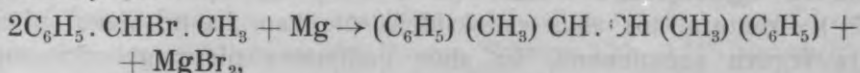
<sup>9)</sup> Ber. 11, 1990 (1878).

<sup>10)</sup> Журн. Русск. Хим. Общ. 44, 1193 (1912); Centr. 1912 II, 2082.



nesim. di-fenil-etans, bet cietā ogļūdeņraža isomers. Arī zemākā vārīšanās temperatūra (268—270°), kādu uzdod šķīdram ogļūdeņradim Radziszewski's, deva pamatu domāt, ka pēdējā iegūtais šķidrās produkts saturēja vēl kādu citu vielu vai vairāku vielu piemaisījumu. Apskatot jautājumu par šķidrā ogļūdeņraža struktūru, šis autors ierobežojas ar lakonisku norādījumu uz to, ka pie šķidrā ogļūdeņraža oksidēšanas viņš iegūvis benzofenonu; nedz analīzes rezultātu, nedz citu iegūtam ketonam raksturīgu datu viņš nemin.

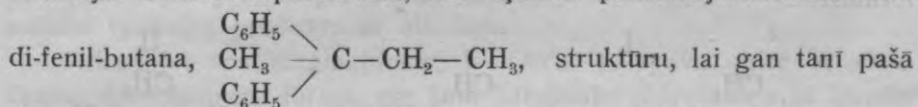
Tā tad no jauna pacēlās jautājums par šķidrā ogļūdeņraža struktūru, kāds veidojās reizē ar cieto pie halogēna atņemšanas ar nātriju, cinku vai magniju no 1<sup>1</sup>-halogēn-etil-benzola. Bet arī cietā isomera struktūru nevarēja uzskatīt par pierādītu, jo vispirms uz reakcijas pamata, kāda norisinās piem. starp 1<sup>1</sup>-brom-etil-benzolu un magniju pēc nolīdzinājuma:



par sim. di-metil-di-fenil-etanu ar vienādu tiesību varēja uzlūkot kā cieto, tā šķīdro isomeru.

Ka iegūšanas reakcija nebija drošs kritērijs cietā ogļūdeņraža struktūras noteikšanā, to pierādīja arī divi diametrāli pretejie viens otru izslēdzošie uzskati jautājumā par šī ogļūdeņraža struktūru.

Tā kā W. Thörner's un Th. Zincke<sup>11)</sup> cieto ogļūdeņradi ieguva reducējot acetofenonpinakolīnu, tad viņi tam pierakstīja nesimetriskā



laikā šie pētnieki pareizi norāda uz pretrunām, kādās nokļūstam, kad par vielas struktūru pieņemam slēdzienus uz iegūšanas reakciju pamata, proti:

- „Es würden hier also — Identität vorausgesetzt — ähnliche Widersprüche vorliegen, wie bei dem Tetraphenyläthan, welches wir auf Grund seiner Bildung aus Benzpinakolin<sup>12)</sup> für unsymmetrisch halten, während Engler<sup>13)</sup> gestützt auf die Darstellung aus dem Chlorid des Benzhydrols die symmetrische Formel annimmt. Diese Widersprüche können nur durch die Annahme von Umlagerungen gehoben werden,

<sup>11)</sup> Ber. 11, 1990 (1878).

<sup>12)</sup> Ber. 11, 67 (1878).

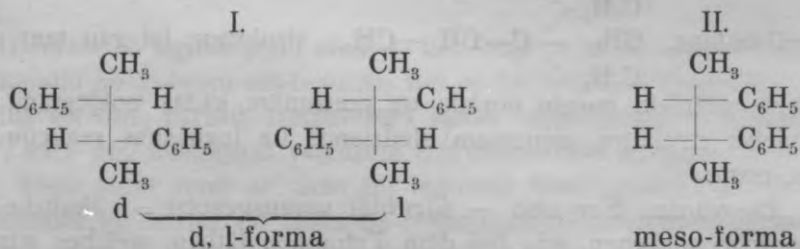
<sup>13)</sup> Ber. 11, 928, 929 (1878).

und es erscheint auch nicht unmöglich, dass sich die hier in Betracht kommenden symmetrischen Kohlenwasserstoffe ähnlich den zugehörigen Pinakonen verhalten, welche unter gewissen Bedingungen sehr unbeständig sind, leicht Wasser abspalten und Umlagerung zu Pinakolinen erleiden.“

Turpretim, R. Anschütz's<sup>14)</sup> domāja, ka pie acētofenonpinakolina reducēšanas ar jodūdeņradi iegūtam ogļūdeņradim ir simmetriskā di-metil-di-fenil-etana struktūra. Lai pastiprinātu to, viņš norāda uz šī ogļūdeņraža ticamo identitāti (wahrscheinliche Identität) ar ogļūdeņradi, kādu ieguva Radziszewski's un Engler's ar savu līdzdarbinieku no fenil-etil-bromida,  $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_3$ , iedarbojoties uz pēdējo ar cinka putekļiem vai natriju.

Lai novērstu visas aprādītās pretrunas un noskaidrotu iegūto isomero ogļūdeņražu — cietā (k. t. 126°) un šķidrā (v. t. 283—284°) struktūru, tos abus es oksidēju, pie kam kā no viena, tā no otra ieguvu acētofenonu, ko abos gadījumos pienācīgi raksturoju, pārvedot semikarbazonā<sup>15)</sup>. Līdz ar to tika pierādīts, ka abiem ogļūdeņražiem ir sim. di-metil-di-fenil-etana struktūra. Bez tam, sildot šķidro ogļūdeņradi ar jodu (katalizatoru) pie 235—250°, izdevās to pārvest kristalliskā.

Uz iegūto eksperimentālo datu pamata bija jāslēdz, ka pie broma atņemšanas ar magniju no 1<sup>1</sup>-brom-etil-benzola veidojas sim. di-metil-di-fenil-etans reizē divās pēc teorijas paredzamās stereoisomerās formās:



Šo abu formu veidošanās izskaidrojama ar to, ka izejas bromids — 1<sup>1</sup>-brom-etil-benzols satur vienu asimetrisku oglekļatomu un, kā mākslīgi iegūts produkts, izrādās no vienādiem d- un l-antipoda daudzu-  
miem<sup>16)</sup> sastāvošā d,l-forma.

<sup>14)</sup> Lieb. Ann. 235, 227, 228 (1886).

<sup>15)</sup> Skat.: Журн. Русск. Хим. Общ. 44, 1194, 1195 (1912).

<sup>16)</sup> Skat. zemāk.

Savā laikā es pieņēmu, ka šķidrā modifikācija ir d,l- un cietā — meso-forma<sup>17)</sup>, kas vēlāk apstiprinājās. Tika noteiktas šķidrā ogļūdeņraža fizikālās konstantes — kušanas temperatūra, specifiskais svars un molekulārā refrakcija<sup>17)</sup>.

Šīs abas sim. di-metil-di-fenil-etana modifikācijas acīm redzot veidojas arī pie halogēna atņemšanas no 1<sup>1</sup>-chlōr(brom,jod)-etil-benzola ar natriju vai cinku. Tapēc nebija šaubu, ka Radziszewski's pielaidis eksperimentālu kļūdu un ka viņa slēdziens par šķidrā ogļūdeņraža dabu nepareizs.

Reakcija starp magniju un 1<sup>1</sup>-brom-etil-benzolu, ar kuņas palīdzību 1912. gadā es iegūvu abas sim. di-metil-di-fenil-etana stereoisomerās modifikācijas, lietojuši šī ogļūdeņraža iegūšanai 1923. gadā arī H. Ley's un F. Rinke<sup>18)</sup>. Acīm redzot nekā nezinādami par manu savā laikā publicēto darbu<sup>19)</sup>, viņi siki apraksta reakcijas gaitu, pie kam par tās produktiem raksta: „...es resultiert schliesslich ein farbloses Öl, aus dem sich der Kohlenwasserstoff vom Schmp. 123—124° ausscheidet, der aus Alkohol umkristallisiert wird. Die Hauptmenge bleibt ölig und destilliert bei 25 mm. zwischen 162 und 164°. Ob hier ein Isomeres des festen Kohlenwasserstoffs vorliegt — worauf die Analyse hinweist (etwa rac. oder meso-Diphenylbutan) — müssen weitere Untersuchungen zeigen“ (retinājums mans).<sup>20)</sup>

Sim. di-metil-di-fenil-etana cieto modifikāciju jaunākā laikā iegūvis arī W. Schlenk's ar līdzdarbinieku<sup>21)</sup>, katalitiski hidrējot di-metil-stilbenu, un tāpat pievienojot natriju di-metil-stilbenam (trans-formai) un sadalot reakcijas produktu ar alkoholu.

Atkārtojot šos mēģinājumus, E. Ott's<sup>22)</sup> iegūvis reizē ar cieto šķidro stereoisomero formu, pie kam katalitisko hidrēšanu viņš izvedis ar cis- $\alpha,\beta$ -di-metil-stilbenu. Abas sim. di-metil-di-fenil-etana modifikācijas Ott's iegūvis arī reducējot trans-di-metil-stilbenu ar natriju un alkoholu pie 80—85°, pie kam par abiem hidrēšanas produktiem viņš<sup>23)</sup> raksta:

<sup>17)</sup> Журн. Русск. Хим. Общ. 44, 1193—1196 (1912); Centr. 1912 II, 2082.

<sup>18)</sup> Ber. 56, 776 (1923); salīdz.: F. Rinke, Dissertation, Münster 1922.

<sup>19)</sup> Skat. augšā.

<sup>20)</sup> Cietā 2,3-di-fenil-butana (sim. di-metil-di-fenil-etana) veidošanos pie magnija iedarbošanās uz  $\alpha$ -brom-etil-benzolu novērojis arī H. Stobbe un Postjak's [Lieb. Ann. 371, 301 (1909)], kā arī J. v. Brauns ar līdzdarbiniekiem [Ber. 46, 1280 (1913)].

<sup>21)</sup> Lieb. Ann. 463, 109 (1928).

<sup>22)</sup> Ber. 61, 2129, 2130 (1928).

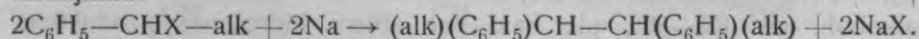


„Von den beiden Hydrierungsprodukten war bisher genauer nur die bei 125° schmelzende meso-Form des Diphenyl-butans bekannt. Die flüssige racem. Form ist in der älteren Literatur zwar gelegentlich erwähnt worden, genauer wurde sie aber zum erstenmal erst von H. Ley und F. Rinke untersucht.“

Ta tad arī Ott's nav zinājis, ka abus stereoisomeros 1,2-di-fenil-butanus jau pirms 16 gadiem esmu iegūvis un tuvāk izpētījis, pie kam viņš pieraksta Ley'am to, ko pēc pēdējā atzinuma varētu noskaidrot tikai tālāki pētījumi<sup>24</sup>).

Pēc tam, kad biju noskaidrojis sim. di-metil-di-fenil-etana veidošanos divās modifikācijās pie magnija resp. natrija iedarbošanās uz 1<sup>1</sup>-brom(chlōr,jod)etil-benzolu, tika sintezēts sim. di-etil-di-fenil-etans (1,2-di-etil-1,2-di-fenil-etans, 3,4-di-fenil-heksans), atņemot bromu no 1<sup>1</sup>-brom-propil-benzola C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CHBr-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, ar natriju<sup>25</sup>). Arī šinī gadījumā izveidojās divi ogļūdeņraži — šķidr un kristallisks, kuŗiem struktūra, kā tika pierādīts, bija vienāda un no kuŗiem viens bija sim. di-etil-di-fenil-etana d,l- un otrs meso-forma<sup>26</sup>). Tālāk, karsējot ar katalizatoru (jodu), tika pārvesta nevien šķidrā modifikācija (d,l-forma) cietajā (meso-formā), bet arī otrādi — cietā šķidrā, un tā tad pierādīts reakcijas apgriezeniskais raksturs<sup>27</sup>). Pie sim. di-etil-di-fenil-etana vēl tika izpētīta vienas un otras tā modifikācijas veidošanās ātruma atkarība no izejbromida grammolekulārās koncentrācijas. Bez tam tika izpētītas abu modifikāciju fizikalās īpašības. Beidzot tika pierādīts, ka natrijam iedarbojoties uz 1<sup>1</sup>-brom-n-propil-benzolu, veidojas kā blakus produkti n-propil-benzols un α-fenil-propilens.

Par tālāko pētījumu objektu tika izvēlēti ar sim. di-metil-di-fenil-etanu un sim. di-etil-di-fenil-etanu analogiski ogļūdeņraži, kuŗus sintezēja no attiecīgiem 1<sup>1</sup>-halogen-n-alkil-benzoliem pēc vispārējā nolīdzinājuma:



Tika iegūti un izpētīti sekoši ogļūdeņraži: 1) sim. di-n-propil-di-fenil-etans (1,2-di-propil-1,2-di-fenil-etans, 4,5-di-fenil-oktans); 2) sim. di-n-butil-di-fenil-etans (1,2-di-butil-1,2-di-fenil-etans, 5,6-di-fenil-dekans)

<sup>23</sup>) Ibid. 2128.

<sup>24</sup>) Skat. augšā citātu.

<sup>25</sup>) Skat.: A. И. Лепин, В. Н. Рейх, Журн. Русск. Хим. Общ. 47, 149—160 (1915); Centr. 1916 I, 787.

<sup>26</sup>) L. c.

<sup>27</sup>) L. c.; skat. arī 3. tabulu (172. l. p.).

un 3) sim. di-n-heksil-di-fenil-etans (1,2-di-heksil-1,2-di-fenil-etans, 7,8-di-fenil-tetradekans).

Arī katrā no šiem trijiem gadījumiem tika pierādīta attiecīgā sim. di-n-alkil-di-fenil-etana veidošanās divās modifikācijās, no kurām viena ir d,l- un otra meso-forma. Tāpat karšējot ar katalizatoru (jodu) katrā gadījumā d,l-forma tika pārvesta meso-formā un otrādi un tā tad pierādīta dinamiska līdzsvara sistēmas veidošanās no abām ogļūdeņraža modifikācijām.

Lai noskaidrotu, kuŗa no abām modifikācijām ir d,l- un kuŗa meso-forma, šī darba autors pirmo reizi lietoja fiziko-ķīmiskās analīzes metodes, kas pastāv abu modifikāciju šķīstamības noteikšanā dažādās temperatūrās un attiecīgo diagrammu salīdzināšanā<sup>28)</sup>.

Tālāk, tika pierādīts, ka natrijam iedarbojoties uz 1<sup>1</sup>-brom(chlōr)-n-alkil-benzoliem, reizē ar normaliem reakcijas produktiem — sim. di-n-alkil-di-fenil-etaniem (divām modifikācijām) veidojas šo ogļūdeņražu strukturālie isomeri, bez tam n-alkil-benzoli un  $\alpha$ -fenil-n-alkilēni, kuŗiem ar izejas halogenīdu vienāds oglekļatomu skelets.

Salīdzinot visu sintezēto un izpētīto sim. di-n-alkil-di-fenil-etanu fizikālās īpašības, tika novērota dažu likumību izpaušanās pēdējas.

Attiecīgos eksperimentālos pētījumus izvedot, uzpeldēja jautājumi par nevienādo ātrumu celoņiem, ar kādiem veidojas abas sim. di-n-alkil-di-fenil-etanu modifikācijas, natrijam iedarbojoties uz 1<sup>1</sup>-halogen-n-alkil-benzoliem, par natrija pasivitāti dažās reizēs pret halogenīdiem pazeminātā un parastā temperatūrā un par racemizācijas mēchanismu. Arī šie jautājumi tika noskaidroti tādā mērā, kādā to atļāva darīt iegūtais vai literātūrā atronamais eksperimentālais materiāls.

Beidzot tika novērota sim. di-n-alkil-di-fenil-etanu izturešanas pret oksidētajiem un pret bromu ultravioleto staru iedarbībā.

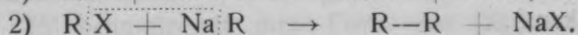
## I. Sim. di-n-alkil-di-fenil-etanu sinteze.

### A. Natrija iedarbība uz 1<sup>1</sup>-halogen-n-alkil-benzoliem no tēorētiskā viedokļa.

Natrijam iedarbojoties uz halogenīdu, veidojas kā starpprodukts alkil- resp. aril-natrijsavienojums, kas jau ar halogenīda otru molekulu dod reakcijas normālo produktu<sup>29)</sup>:

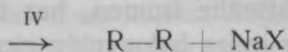
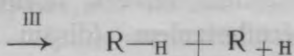
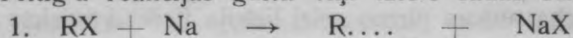
<sup>28)</sup> Skat. 160.—168. l. p.

<sup>29)</sup> W. Schlenk, Johanna Holtz, Ber. 50, 262—274 (1917); W. Schlenk, E. Bergmann, Lieb. Ann. 463, 109 (1928); H. H. Schlubach, E. C. Goes, Ber. 55, 2889—2902 (1922).



Ja reakcijā piedalās divi dažādi halogenīdi, tad nātrijs var dot natrijorganisku savienojumu ar vienu un ar otru, pēc kam katrs no šiem starpproduktiem var tālāk reaģēt ar katra halogenīda otru molekulu.

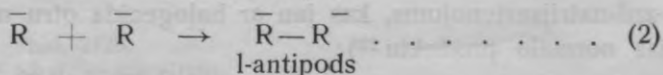
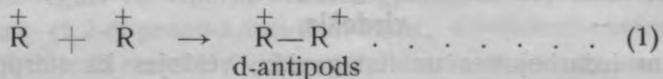
Schlubach's ar līdzdarbinieku<sup>30)</sup> pieņem, ka pirms natrijorganiska savienojuma veidošanās rodas brīvi radikāļi (R.....), pie kam visu Wurtz'a-Fittig'a reakcijas gaitu viņi izteic šādās shēmās<sup>31)</sup>:



Pēc (II) un (IV) veidojas normalais reakcijas produkts — ogļūdeņradis R—R, bet pēc (III) un (V) notiek brīvo radikāļu disproporcionēšanās etilen- un etanogļūdeņražos (blakus produktos).

Reakcijas gaitā var ienest komplikācijas tādi šķīdinātāji, kā benzols un tā homologi, arī halogenīds ar benzolgredzenu molekulā, jo reakcijas starpprodukts — natrijorganiskais savienojums var reaģēt arī ar benzolgredzenu<sup>32)</sup>.

Ja izejas halogenīds, kā piem. 1<sup>1</sup>-halogen-n-alkil-benzols, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CHX-n-alk, satur asim. oglekļatomu, tad tas, kā mākslīgi iegūts produkts, ir d,l-forma. Kad nātrijs (magnijs, cinks) atņem no tā halogēnu, tad labie ( $\overset{+}{\text{R}}$ ) un kreisie ( $\bar{\text{R}}$ ) radikāļi gala rezultātā sametinas pa divi pēc sekošām trim shēmām:

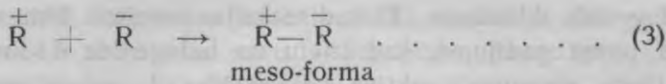


<sup>30)</sup> L. c.

<sup>31)</sup> L. c. 2896.

<sup>32)</sup> Skat. 158.—159. l. pp.





Pie 1<sup>1</sup>-halogen-alkil-benzola abu optisko antipodu mēchaniskās simmetrijas natrijs atņem tiem halogenu ar vienādiem ātrumiem, kāpēc katrā reakcijas momentā labie un kriesie radikāļi veidojas vienlīdzīgos daudzumos. Radikāļu saistišanās pa divi pēc (1) un (2) norisinās ar vienādiem ātrumiem, bet pēc (3), vispārīgi izteicoties, jau ar citu ātrumu<sup>33</sup>). Tā tad atņemot halogenu ar metālu no 1<sup>1</sup>-halogen-alkil-benzola (d,l-formas), ikreizes sagaidāma sim. di-alkil-di-fenil-etana veidošanās divās modifikācijās, no kuŗām viena d,l- un otra meso-forma.

Lai varētu ieņemt stāvokli pret Schlubach'a uzskatu par brīvu radikāļu veidošanos pirmā fazē pie natrija (magnija, cinka) iedarbošanās uz halogenīdu, apskatīsim vienu konsekvenci, pie kādas neizbēgami noved šis uzskats tanī gadījumā, ja mēs pieturamies pie A. Werner'a<sup>34</sup>) mācības par ķīmisko radniecību (afinitāti) kā par spēku, kas, pretim Kekulē's<sup>34</sup>) un van't Hoff'a<sup>34</sup>) teorijai, izpaužas vienmērīgi no bumveidīgā atoma centra uz visām tā virsmas daļām.

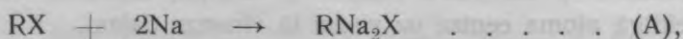
Ja pie halogēna atņemšanas ar natriju vai citu metālu no halogenīda uz mirkli rastos brīvi radikāļi, tad 1<sup>1</sup>-chlōr-alkil-benzola vai cita līdzīga halogenīda asim. oglekļatoms pārietu tāpat uz mirkli simmetriskā (trīsvērtīgā), bet pie radikāļu sametināšanās pa divi tas atkal kļūtu asimetrisks, pie kam no varbūtības teorijas viedokļa labie un kriesie radikāļi veidotos ar vienādiem ātrumiem. Tapēc, ja izietu no halogenīda d,l-formas, Wurtz'a-Fittig'a sintēze norisinātos pēc trim augšējām schēmām, pie tam tā, it kā asimetriskais C-atoms reakcijas laikā nepārtraukti tāds paliktu. Ja izietu no optiski aktīva halogenīda, t. i. no labā resp. no kreisā tā antipoda, tad asim. C-atoms arī šinī gadījumā pie brīvo radikāļu veidošanās uz mirkli pārietu simmetriskā (trīsvērtīgā), bet pie radikāļu sametināšanās pa divi no jauna tas kļūtu asimetrisks. Tā kā pie tam labie un kriesie radikāļi veidotos ar vienādiem ātrumiem, tad Wurtz'a-Fittig'a sintēze norisinātos tāpat pēc trim augšējām schēmām, kā tad, kad

<sup>33</sup>) Skat. 169.—171. l. pp.

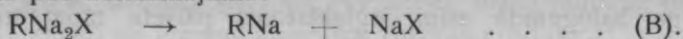
<sup>34</sup>) Skat.: A. Werner, „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie“. 4. Aufl. (1920), S. 27; „A. Werners Neuere Anschauungen etc.“ (Neu bearbeitet von P. Pfeiffer). V. Aufl. (1923), S. 65; A. Kekulé, Zeitschr. f. Chem. VII, 689 (1864); J. H. van't Hoff, „Die Lagerung der Atome im Raume“. III. Aufl. (1908).

iziet no halogenida d,l-formas. Tā tad reakcijas rezultāts būtu viens un tas pats kā pirmā gadījumā, kad izietu no halogenida d,l-formas, tā otrā, kad izietu no optiski aktīva halogenida (d- vai l-formas), un optiski aktīva ogļūdeņraža sinteze pēc shēmas (1) resp. (2) no optiski aktīva halogenida pavisam nebūtu iespējama. Bet optiski aktīva ogļūdeņraža sinteze no optiski aktīva halogenida ir iespējama<sup>35</sup>). Tāpēc vai nu jāatsakās no Werner'a uzskata uz atomu ķīmisko radniecību un jāatgriežas pie Kekulé's un van't Hoff'a uzskata par šīs radniecības izpaušanos stingri noteiktos virzienos, vai atkal jāpalieliek pie Werner'a teorijas, bet līdz ar to jāpieņem, ka natrijam iedarbojoties uz halogenīdu brīvi radikāļi nedz pirmā, nedz otrā reakcijas fazē neveidojās.

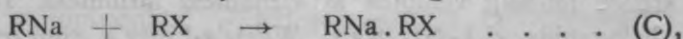
Werner'a uzskatam uz atomu valenci ir neapšaubāmas priekšrocības substitūcijas reakciju mehānisma izskaidrošanā<sup>36</sup>). Tāpēc jāpieņem, ka Wurtz'a-Fittig'a reakcijas laikā neveidojās vis brīvi radikāļi, bet vispirms divi natrija atomi pievienojas halogenīdam pēc nolīdzinājuma:



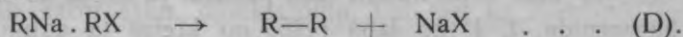
pēc kam atskaldās natrija halogenīds un veidojas natrijorganiskais savienojums pēc nolīdzinājuma:



Tāpat jāpieņem, ka otrā reakcijas fazē natrijorganiskais savienojums uz mirkli savienojas ar otru halogenīda molekulu:



pēc kam polimolekulārais savienojums skaldās ogļūdeņradī un natrija halogenīdā:



Ja natrijs reaģē ar optiski aktīvu halogenīdu, tad tas savienojas ar d- resp. ar l-antipodu pēc nolīdz. (A), pie kam ar katru antipodu savā virzienā, kāpēc skaldoties polimolekulāram savienojumam pēc (B) veidojas attiecīgais natrijorganiskā savienojuma anti-pods. Pēdejs ar halogenīda tā paša antipoda otru molekulu veido pēc (C) polimolekulāru savienojumu, kas skaldās pēc (D) un dod attiecīgo optiski aktīvo ogļūdeņradī.

<sup>35</sup>) Ber. 61, 2128 (1928).

<sup>36</sup>) Skat.: Ber. 44, 879—882 (1911); Lieb. Ann. 386, 65—72 (1912); A. Werner, „Neuere Anschauungen etc.“ III Aufl. (1913), SS. 313—316.

Ja natrijs iedarbojas uz halogenida d,l-formu, tad pēc (A) katrs antipods dod ar natriju savu savienojumu, kāpēc pēc (B) veidojas reizē natrijorganiskā savienojuma d- un l-antipods, t. i. d,l-forma. Tālāk katrs natrijorganiskā savienojuma antipods veido ar halogenida d- un l-antipodu pēc (C) divus konfigurācijas ziņā nevienādus polimolekulārus savienojumus, kuņiem skaldoties pēc (D) veidojas ogļūdeņraža d,l- un meso-forma.

Tā tad augstāk sniegtās schēmas (1), (2) un (3) neizteic Wurtz'a-Fittig'a reakcijas normālās gaitas mēchanismu, bet tikai rāda, ka gala iznākumā, natrijam iedarbojoties uz 1<sup>1</sup>-halogen-alkil-benzola d,l-formu, pēdējās labie un kreisie radikāļi trejādi saistās pa divi savā starpā, kāpēc reizē veidojas sim. di-alkil-di-fenil-etana d,l- un meso-forma.

### B. Izejas vielu iegūšana.

Sim. di-n-alkil-di-fenil-etanu sintezēm vajadzīgos 1<sup>1</sup>-halogen-n-alkil-benzolus ieguva bromējot resp. chlōrējot attiecīgos n-alkil-fenil-karbinolus,  $C_6H_5-CH(OH)-n-alk$ , kuņus sintezēja no primāriem (pir-mējiem) n-alkil-bromidiem un no benzaldehida pēc magnijorganisko savienojumu metodes.

Iedarbojoties ar natriju uz halogenidiem kā šķīdinātāju lietoja absolūto ēteru, bet vienā gadījumā (brom-n-propil-benzolam) virs natrija pārdestilētu benzolu.

### C. Natrija iedarbība uz 1<sup>1</sup>-halogen-n-alkil-benzoliem un Wurtz'a-Fittig'a metodes pārveidošana tās praktiskajā pielietošanā.

Iedarbojoties ar natriju uz 1<sup>1</sup>-brom(chlōr)-n-alkil-benzoliem, bij jāatduras uz šķēršļiem, kādus savā laikā jau Krafft's<sup>37)</sup> atzīmēja.

Reakcija starp 1<sup>1</sup>-brom-n-propil-benzolu,  $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3$ , un natriju norisinājās vēl diezgan apmierinoši; bet līdz ar halogenida n-alkilgrupas stiepšanu gaņumā reakcija temperatūrās, kādās to atļāva vest tāds šķīdinātājs, kā absolūtais ēters, norisinājās ļoti gausi vai praktiski nemaz nenorisinājās. Ņemt šķīdinātāju ar augstāku vārišanas temperatūru, piem. benzolu, un vest reakciju paaugstinātā temperatūrā nevarēja, jo tādā gadījumā pastiprinātā mērā norisinātos blakus

<sup>37)</sup> Ber. 21, 3187 (1888).



reakcijas, kas vēl vairak samazinātu jau tā grūti pieietamā normālā reakcijas produkta iznākumu.

Wurtz's<sup>38)</sup>, Fittig's<sup>39)</sup>, Krafft's<sup>40)</sup> un citi šo natrija pasivitāti pret halogenīdu veda sakarā ar zilo vielu, kāda veidojas natrijam iedarbojoties uz halogenīdu, un kuņu tie uzskatīja par šīs reakcijas starpproduktu. Pēc maniem novērojumiem krāsotās vielas šķīdumam ētērā pēc Wurtz'a-Fittig'a reakcijas izvešanas reizēm ir purpurviolēta krāsa, kas pie ētēra šķīduma nofiltrēšanas no natrija atliekām pēķšņi pāriet zilā. Pēc Svedberg'a<sup>41)</sup> datiem metaliskā natrija koloidam šķīdumam absolūtā ētērā, atkarībā no dispersitātes grada, ir intensīvi purpurviolēta vai zila krāsa. Tas, sakarā ar teikto, liek domāt, ka zilā viela, kāda rodas Wurtz'a-Fittig'a reakcijas laikā, ir koloidais natrijs, kuņa veidošanos var izskaidrot ar blakus reakciju mēchanismu.

Nav pamata domāt, ka koloidais natrijs veidotu aizsargu kārtu uz metaliskā natrija. Tapat nav pielaižams, ka natrijorganiskie savienojumi, kādi rodas, natrijam iedarbojoties uz halogenīdiem, kā starpprodukti, un kas pēc W. Schlenk'a un līdzdarbinieces<sup>42)</sup> datiem ir amorfas, indiferentos šķīdinātajos pilnīgi nešķīstošas un bezkrāsainas vielas (izņemot benzilnatriju), izsauktu natrija pasivitāti, pārklājot tā virsmu, jo natrijorganiskie savienojumi vieglī reaģē ar halogenīdu.

Vārētu domāt vēl, ka koloidais natrija halogenīds, kāds izdalās Wurtz'a-Fittig'a reakcijas laikā, pārklāj natrija virsmu un līdz ar to pārtrauc reakciju. Bet tādā gadījumā paceļas jautājums, kāpēc tikai reizēm natrija halogenīds izsauc metaliskā natrija pasivitāti. Acīm redzot pēdeja vedama sakarā arī ar reakcijai pielietotā halogenīda individuālam īpašībām, kāpēc jautājumu par aizsargu kārtas dabu, kas izsauc natrija pasivitāti, vēl nevar uzlūkot par izšķīrtu.

Tanis reizes, kad šāda aizsargu kārtā pārtrauc reakciju vai reducē tās ātrumu līdz minimumam, maz līdz pat enerģiska maisīšana. Turpretim, ja to pašu reakciju ved k r a t o t natriju (vislabāk tievas drāts veidā) ar halogenīda šķīdumu ētērā, tad aizsargu kārtā m e c h a n i s k i tiek iznīcināta un reakcija norisinās bez kādiem šķēršļiem nevien parastā temperatūrā, bet arī pie 0°. Ar šādas praktiskajā pielietošanā pār-

<sup>38)</sup> Ann. Chem. Pharm. 121, 363 (1862).

<sup>39)</sup> Ber. 19, 2219 (1886).

<sup>40)</sup> Ber. 21, 3186—3187 (1888).

<sup>41)</sup> Svedberg, „Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe“ (1920), S. S. 476—483.

<sup>42)</sup> Ber. 50, 262—274 (1917).

veidotas Wurtz'a-Fittig'a metodes palīdzību izdevās izvest ar labiem panākumiem visas minētās ogļūdeņražu sintezes. Attiecīgie eksperimentālie dati sakopoti 1. tabulā.

1. tabula.

Reakcijai pielietotais halogenīds	Halogenīda daudzums gramos	Normālā reakcijas produkta nosaukums	Iegūts gramos ogļūdeņraža		Abu modifikāciju kopējais iznāk.	
			šķidrās modifikācijas	cietās modifikācijas	gramos	%/o
1 <sup>1</sup> -Chlōr-n-butilbenzols (4 tilpumi ētēra)	125.9	1,2-di-n-propil-1,2-difenil-etans	20.9	32.1	53.0	53.7
1 <sup>1</sup> -Chlōr-n-amilbenzols (3 tilpumi ētēra)	160.0	1,2-di-n-butil-1,2-difenil-etans	34.8	39.6	74.4	57.7
1 <sup>1</sup> -Chlōr-n-heptilbenzols (5 tilpumi ētēra)	127.5	1,2-di-n-heksil-1,2-difenil-etans	31.0	26.4	57.4	54.2

#### D. Reakcijas normālie un blakus produkti un to struktūras pierādīšanas metodika.

Visos izpētītos gadījumos pēc iedarbošanās ar natriju uz attiecīgo 1<sup>1</sup>-brom- vai 1<sup>1</sup>-chlōr-n-alkil-benzolu,  $C_6H_5 \cdot CHX \cdot alk$ , no reakcijas produktiem tika izdalīts pa vienam kristalliskam ogļūdeņradim un pa vairākām šķidrām frakcijām.

Pēc analogijas ar produktiem, kādi veidojas pie halogēna atņemšanas no 1<sup>1</sup>-brom(chlōr,jod)-etil-benzola, varēja domāt, ka cietais ogļūdeņradis ir viena no teorijas paredzētām sim. di-n-alkil-di-fenil-etana modifikācijām, bet otru tā modifikāciju satur kāda no šķidrām frakcijām.

Tiklīdz elementāranalīzes un molekulārā svara noteikšanas rezultāti rādīja, ka kristalliskais vai attiecīgais šķidrās ogļūdeņradis pēc sava sastāva atbilst sim. di-n-alkil-di-fenil-etanam, kuŗa veidošanos varēja sagaidīt, tos abus oksidēja līdz attiecīgam n-alkil-fenil-ketonam pēc vispārējās shēmas:



Iegūto ketonu katreiz pārveda semikarbazonā, kuŗu attiecīgi raksturoja un analizēja, pie kam salīdzināšanai to pašu ketonu ieguva oksidējot attiecīgo alkoholu  $C_6H_5-CH(OH)-n-alk$  un arī pārveda semikarbazonā.

Kad šādā ceļā bija pierādīts, ka šķidrā un cietā ogļūdeņraža struktūra vienāda, tad no tam jau slēdza par abu ogļūdeņražu isomerijas sterisko raksturu.

Tālāk tika pierādīts, ka reizē ar normāliem reakcijas produktiem — abām sim. di-n-alkil-di-fenil-etana modifikācijām, natrijam iedarbojoties uz 1<sup>1</sup>-halogen-n-alkil-benzolu,  $C_6H_5-CHX-alk$  ( $=C_6H_5-CHX-CH_2-alk'$ ), ikreizes veidojas etilenogļūdeņradis  $C_6H_5-CH=CH-alk^1$  ( $\alpha$ -fenil-alkilens) un alkil-benzols,  $C_6H_5-CH_2-CH_2-alk'$  ( $=C_6H_5-CH_2-alk=C_6H_5-alk''$ ).

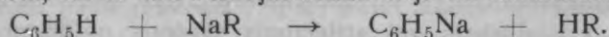
Atdalīt šos ogļūdeņražus vienu no otra destilējot nebij iespējams, jo tie vārās diezgan tuvu. Arī abu ogļūdeņražu iznākumi nebij pietiekoši lieli. Tāpēc etilenogļūdeņradi pārveda dibromidā, apstrādājot ar bromu tās frakcijas, kas saturēja abu ogļūdeņražu maisījumus, pēc kam dibromidu izsaldēja vai nodestileja no tā alkilbenzolu vakuumā. Dibromidu tīrīja pārkristalizējot no spirta (vienā gadījumā pārdestilējot)<sup>43</sup>), bet alkilbenzolu — destilējot virs metaliskā natrija, pēc kam abas vielas analizēja un attiecīgi raksturoja.

Beidzot, analizējot attiecīgās frakcijas, tika noskaidrots, ka natrijam iedarbojoties uz 1<sup>1</sup>-chlōr(brom)-n-alkil-benzoliem reizē ar sim. di-n-alkil-di-fenil-etana d,l- un meso-formu visos gadījumos veidojas šo ogļūdeņražu strukturālie isomeri<sup>44</sup>). Atdalīt šos strukturisomerus vienu no otra destilējot nebij iespējams; viņu veidošanos var izskaidrot šādējādi:

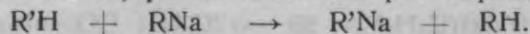
P. Schorigin's<sup>45</sup>) pierādīja, ka ja Wurtz'a-Fittig'a reakciju izved benzolā, tad natrijalkils  $RNa$ , kas vispirms veidojās natrijam iedarbojoties uz halogenīdu, reaģē nevien ar pēdēja otru molekulu pēc nolīdzinājuma:



bet arī ar benzolu, pie kam natrijs stājas benzola gredzenā ūdeņraža atoma vietā, un tā tad veidojas fenilnatrijs un taukrindas ogļūdeņradis:



Līdzīgi reaģē ar natrijalkiliem pēc Schorigin'a arī benzola analogi, ja tos lieto kā šķīdinātājus, pie kam natrijs stājas benzolgredzenā ūdeņraža vietā o-, p- vai m-stāvokli pēc vispārēja nolīdzinājuma:



<sup>43</sup>) No 1-amil-2-fenil-etilena ieguva divas teoretiski iespējamās dibromida d,l-formas (skat. 218.—220. l. pp.).

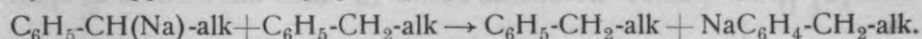
<sup>44</sup>) Skat. 196.—197., 209.—210. un 222.—223. l. pp.

<sup>45</sup>) Ber. 43, 1931 (1910).

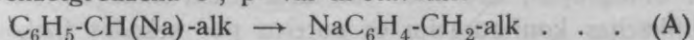


Šādu reakcijas gaitu apstiprina arī W. Schlenk's ar līdzdarbnieci<sup>46)</sup>.

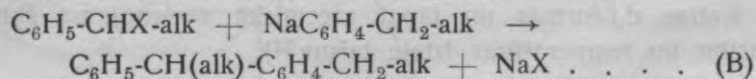
Tā kā natrijam iedarbojoties uz 1<sup>1</sup>-chlōr(brom)-n-alkil-benzolu, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CHX-n-alk, veidojas starp citu alkilbenzols, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-n-alk<sup>47)</sup>, tad acim redzot šis ogļūdeņradis reaģē pa daļai ar normālās reakcijas starpproduktu C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH(Na)-alk<sup>48)</sup> pēc nolīdzinājuma:



Tā kā ogļūdeņradis C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-alk šē atpakaļ izdalās, tad viņš spēlē katalizatora lomu, kuŗa iedarbībā natrijorganiskais savienojums ar natriju blakusvirknē isomerizējas natrijorganiskā savienojumā ar natriju benzolgredzenā o-, p- vai m-stāvoklī:



Pēc (A) izveidojies natrijorganiskais savienojums (vai vairāki tādi savienojumi) tālāk reaģē ar izejas halogenīdu, pie kam, skatoties pēc vietas, kādu ieņem natrijs benzolgredzenā, reakcija dod vienu, otru vai trešu no trim teorētiski iespējamiem sim. di-n-alkil-di-fenil-etana struktūrisomeriem pēc vispārēja nolīdzinājuma:



## II. Sim. di-n-alkil-di-fenil-etanu šķidrās un cietās modifikācijas konfigurācija.

### A. Metodes izvēle konfigurācijas noteikšanai.

Sašķelt vienu no katra sintezētā sim. di-n-alkil-di-fenil-etana abām modifikācijām optiskos antipodos pēc parastām metodēm nebij izredzes. Tāpēc atlika vai nu sintezēt atsevišķi katru ogļūdeņraža d,l-formas antipodu no optiski aktīviem 1<sup>1</sup>-chlōr-n-alkil-benzoliem un salīdzināt no abiem iegūtiem ogļūdeņraža antipodiem sastādīto d,l-formu ar abām no inaktīvā halogenīda (d,l-formas) sintezētām tā paša ogļūdeņraža modifikācijām, vai mēģināt izstrādāt kādu jaunu metodi sintezēto ogļūdeņražu abu modifiikāciju konfigurācijas noteikšanai.

Pirmā gadījumā chlōrīda d- un l-antipodu varēja iegūt no attiecīga alkil-fenil-karbinola, to iepriekš sašķēlot optiski aktīvos kom-

<sup>46)</sup> Ber. 50, 264 piezim. (1917).

<sup>47)</sup> Skat. augstāk.

<sup>48)</sup> Skat. 151. un 152. l. pp.

ponentos<sup>49</sup>) un chlōrējot pēdējos ar tionilchlōridu zemā temperatūrā<sup>50</sup>). Darbs šinī virzienā tad arī tika uzsākts, bet vajadzīgo vielu trūkuma dēļ tas bija jāpārtrauc.

Pēc tikko minētās metodes nesen E. Ott's<sup>51</sup>) ieguvis optiski aktīvo sim. di-metil-di-fenil-etanu (2,3-di-fenil-butanu) ar spec. griešanu  $[\alpha]_D^{19} = +20,24^\circ$  no optiski aktīvā 1<sup>1</sup>-chlōr-etil-benzola ar spec. griešanu  $[\alpha]_D^{19} = -35,71^\circ$ . Tā kā viņa pagatavotais aktīvais ogļūdeņradis bija šķidr, tad var uzskatīt par pierādītu, ka šķidrāis sim. di-metil-di-fenil-etans (k. t. 8°) ir d,l-forma.

Sim. di-n-propil-, di-n-butil- un di-n-heksil-etanu šķidrās un cietās modifikācijas konfigurāciju es noteicu pēc sekošas fiziko-ķīmiskās analīzes metodes.

## B. Konfigurācijas noteikšana pēc fiziko-ķīmiskās analīzes metodes.

### 1. METODES TEORĒTISKIE PAMATI.

Katras d,l-formas un tāpat racemiskā savienojuma šķīstamības atkarību no temperatūras izteic taisne<sup>52</sup>).

a) Vielas molekula satur vienu asimetrisku C-atomu.

α) *Optiskie antipodi un racemiskais savienojums — cietas vielas.*

Abu optisko antipodu šķīstamība pie vienas un tās pašas temperatūras ir vienāda. Tāpēc, ja uz vienu un to pašu daudzumu solventa (šķīdinātāja) izvēlēta temperatūrā d- un l-antipoda daudzumi ar tiem piesātinātos šķīdumos ir O<sub>a</sub> un O<sub>b</sub>, tad O<sub>a</sub> = O<sub>b</sub> (1. fig.).

Ja vienam un otram šķīdumam piejauc dažādus daudzumus otra antipoda, tad abu antipodu šķīstamība mainās, pie kam l-antipods iespaido d-antipoda šķīstamību tāpat, kā d-antipods — l-antipoda šķīstamību. Tāpēc, ja tikai dotā temperatūrā neveidojas racemiskais savienojums, iegūstam divas vienādas liknes ac un bc, kas rāda, kā

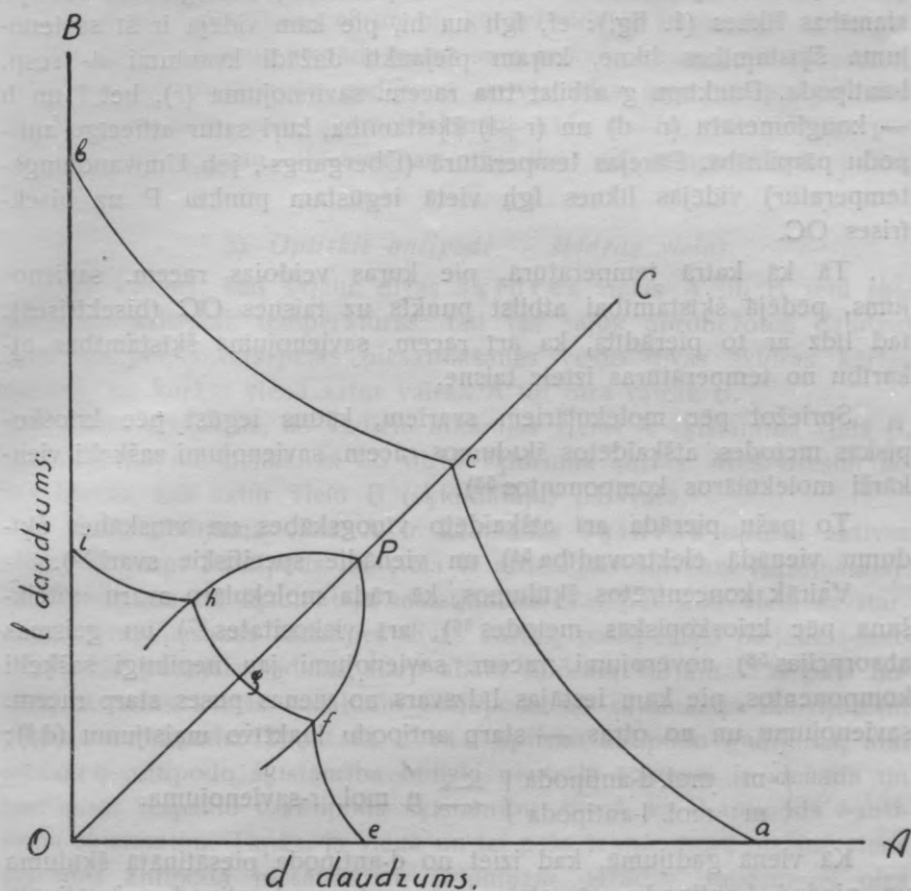
<sup>49</sup>) R. H. Pickard, J. Kenyon, Journ. Chem. Soc. **99**, 45—72 (1911).

<sup>50</sup>) Alex. Mc. Kenzie, G. W. Clough, Journ. Chem. Soc. **103**, 687—699 (1913).

<sup>51</sup>) Ber. **61**, 2142 (1928).

<sup>52</sup>) Salīdz.: H. W. Bakhuis Roozeboom, Ber. **32**, 537 (1899); Zeitschr. phys. Chem. **28**, 494 (1899). — J. H. van't Hoff, „Die Lagerung der Atome im Raume“, III. Aufl. (1908); SS. 32—36.

mainās d- un l-antipoda šķīstamība atkarībā no dažādiem otra piejauktā antipoda daudzumiem.



1. fig.

-Pie diagrammas simmetriskuma abas liknes sastopas punktā c uz taisnes (bisektrises) OC, kuŗa daļa uz pusēm leņķi AOB. Punktam c atbilst šķīdums, kas piesātināts ar abiem antipodiem un satur vienādus daudzumus viena un otra, kāpēc tas inaktīvs, arī tad, ja abu cieto antipodu daudzumi nogulsņējumā nevienādi.

Tā kā arī katrā citā temperatūrā, kuŗā neveidojas racem. savienojums, inaktīvā konglomerāta (d+l) šķīstamībai atbilst punkts uz taisnes OC, tad līdz ar to pierādīts, ka šī konglomerāta šķīstamības atkarību no temperatūras izteic taisne.

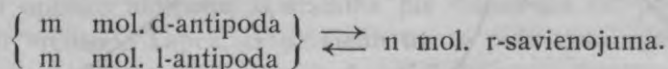
Ja izvēlēta temperatūrā veidojas racem. savienojums (r) un pieņemam, ka tas šķīdumā nav skaldīts komponentos, tad iegūstam trīs šķīstamības līknes (1. fig.): ef, fgh un hi, pie kam vidējā ir šī savienojuma šķīstamības līkne, kuŗam piejaukti dažādi kvantumi d- resp. l-antipoda. Punktam g atbilst tīra racem. savienojuma (r), bet f un h — konglomerātu (r+d) un (r+l) šķīstamība, kuŗi satur attiecīgo anti- podu pārpilnībā. Pārejas temperatūrā (Übergangs-, jeb Umwandlungs- temperatur) vidējās līknes fgh vietā iegūstam punktu P uz bisek- trises OC.

Tā kā katrā temperatūrā, pie kuŗas veidojas racem. savieno- jums, pēdējā šķīstamībai atbilst punkts uz taisnes OC (bisektrises), tad līdz ar to pierādīts, ka arī racem. savienojuma šķīstamības at- karību no temperatūras izteic taisne.

Sprīžot pēc molekulāriem svāriem, kādus iegūst pēc kriosko- piskās metodes, atšķaidētos šķīdumos racem. savienojumi sašķelti vien- kārši molekulāros komponentos<sup>53</sup>).

To pašu pierāda arī atšķaidēto vīnogskābes un vīnskābes šķī- dumu vienādā elektrovadība<sup>54</sup>) un vienādie specifiskie svāri<sup>55</sup>).

Vairāk koncentrētos šķīdumos, kā rāda molekulāro svāru noteik- šana pēc krioskopiskās metodes<sup>56</sup>), arī viskozitātes<sup>57</sup>) un gāismas absorpcijas<sup>58</sup>) novērojumi, racem. savienojumi jau nepilnīgi sašķelti komponentos, pie kam iestājas līdzsvārs no vienas puses starp racem. savienojumu un no otras — starp antipodu inaktīvo maisījumu (d,l):



Kā vienā gadījumā, kad iziet no d-antipoda piesātinātā šķīduma un piedod l-antipodu, tā otrā, kad iziet no l-antipoda piesātinātā

<sup>53</sup>) Raoult, Zeitschr. phys. Chem. **1**, 186 (1887). — R. Anschütz, Lieb. Ann. **247**, 121 (1888). — Frankland, Pickard, Journ. Chem. Soc. **69**, 136 (1896).

<sup>54</sup>) Ostwald, Zeitschr. phys. Chem. **3**, 372 (1889). — Jones, Jacobson, Am. **40**, 396 (1908).

<sup>55</sup>) Marchlewski, Ber. **25**, 1561 (1892).

<sup>56</sup>) G. Bruni, M. Padoa, Atti R. Accad. dei Lincei (5) **11**, I, 212 (1902); Centr. **1902 I** 965; Gaz. **32**, I, 503 (1902). — G. Bruni, F. Finzi, Atti R. Accad. dei Lincei (5) **13**, II, 349 (1904); Centr. **1904 II**, 1585. — G. Bruni, Atti R. Accad. dei Lincei (5) **13**, II, 373 (1904); Centr. 1905, I, 1. — Salidz.: E. Paternò, C. Ma- nuelli, Atti R. Accad. dei Lincei (5) **6**, I, 401 (1897); Centr. **1897 II**, 263.

<sup>57</sup>) Dunstan, Thole, Journ. Chem. Soc. **93**, 1815 (1909).

<sup>58</sup>) A. W. Stewart, Journ. Chem. Soc. **91**, 1537 (1907).



šķīduma un piejauc d-antipodu, abu antipodu ārēji kompensētie daudzumi iespaido racem. savienojuma šķīstamību vienādi. Tāpēc diagrammas (1. fig.) liknes ef un hi, kā arī vidējās liknes fgh abas pušes fg un gh reizē un vienādi maina savu izskatu, kamdej tās arī racem. savienojuma skaldišanās gadījumā ir vienādas savā starpā un diagramma uzglabā savu simmetriskumu. Līdz ar to viss teiktais par racem. savienojumu šķīstamības atkarību no temperatūras paliek spēkā.

β) *Optiskie antipodi — šķīdras vielas.*

Kā zināms, kad sajauc divas šķīdras vielas A un B zem šķīstamības kritiskās temperatūras, tad tās sajūk aprobežotos daudzumos un pēc savstarpējās piesātināšanās veido divas šķīdras kārtas (fazes), no kurām viena satur vairāk A un otra vairāk B.

Pētot apstākļus, no kādiem atkarājas vielas A šķīstamība vielā B, var iziet kā no vienas, tā no otras šķīdruma kārtas. Mēs iziesim no tās kārtas, kas satur vielu B (šķīdinātāju) pārsvarā.

Mūsu gadījumā viela A ir kautkādas šķīdras optiski aktīvas vielas d- resp. l-antipods un viela B attiecīgais solvents (šķīdinātājs). Ja d-antipoda un šķīdinātāja maisījumam, kas pēc abu vielu savstarpējās piesātināšanās sadalījies divās kārtās, pakāpeniski piejauc l-antipodu, tad pēdējais sadalās starp abām šķīdrām kārtām. Tas pats notiek, ja divās kārtās sadalītam l-antipoda un šķīdinātāja maisījumam piejauc d-antipodu. Tāpat kā cietu optisko antipodu gadījumā, abu šķīdro antipodu šķīstamība optiski neitrālā solventā ir vienāda un l-antipods iespaido d-antipoda šķīstamību tāpat, kā d-antipods l-antipoda šķīstamību. Tāpēc, ja vienā un tai pašā temperatūrā piejauc viena un otra antipoda piesātinātam šķīdumam dažādus daudzumus otra antipoda un pie tam neveidojās racem. savienojums, tad iegūstam atkal divas vienādas isoterms ac un bc (1. fig.), kurās sastopas bisektrises OC punktā c, pie kam šis punkts atbilst šķīdumam, kas piesātināts ar abu antipodu inaktīvo maisījumu (d,l). Tāpat katrā temperatūrā šī inaktīvā maisījuma šķīstamībai atbilst punkts uz bisektrises OC, kāpēc d,l-formas šķīstamības atkarību no temperatūras izteic taisne.

Jautājumu par to, vai eksistē šķīdri racem. savienojumi (r) attiecīgos temperatūras nosacījumos, nevar uzskatīt par eksperimentāli atrisinātu<sup>59)</sup>. Bet ja arī šinī gadījumā, vienu antipodu piejaucot

<sup>59)</sup> Skat. 168. un 169. l. pp.

otra piesātinātam šķīdumam, veidotos šķidrās racem. savienojums, tad šis pēdējais vienādi iespaidotu kā viena, tā otra antipoda šķīstamību, kāpēc katrai temperatūrai iegūtam divas arī vienādas isoterms, kas sastaptos attiecīgā taisnes OC punktā, un šķidrā racem. savienojuma šķīstamības atkarību no temperatūras izteiktu atkal taisne.

b) **Vielas molekula satur vairākus asimetriskus C-atomus.**

Ja vielas molekula satur  $n$  strukturāli nevienādus asimetriskos C-atomus, tad neatkarīgi no šķīdinātāja (optiski neitrāla) dabas, uz augstāk teiktā pamata katrai d,l- resp. r-formai atbilst sava taisne, kas izteic tās šķīstamības atkarību no temperatūras pie pastāvīga solventa (šķīdinātāja) daudzuma.

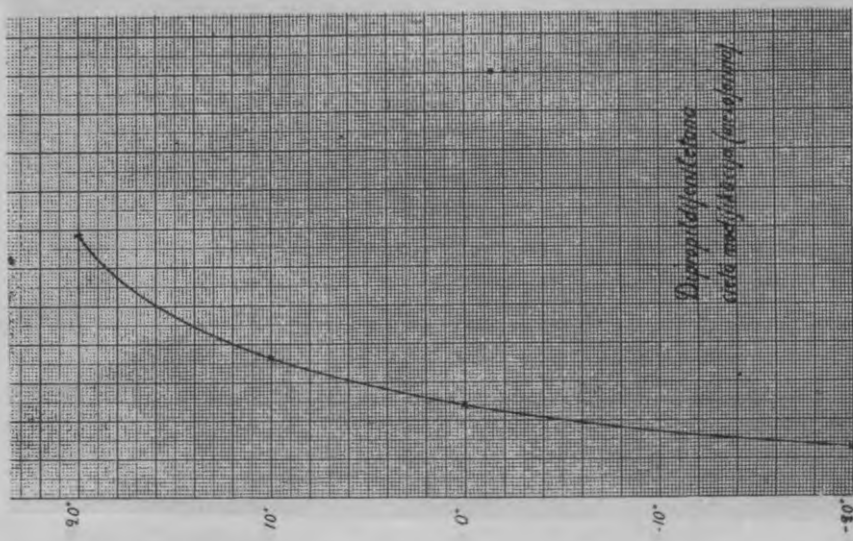
Ja vielas molekula satur divus strukturāli vienādus asim. C-atomus, tad vienīgai d,l-formai resp. racem. savienojumam atbilst šķīstamības taisne, bet meso-formai — likne.

## 2. METODES PIELIETOŠANA SIM. DI-N-ALKIL-DI-FENIL-ETANU ŠĶIDRĀS UN CIETĀS MODIFIKĀCIJAS KONFIGURĀCIJAS NOTEIKŠANAI.

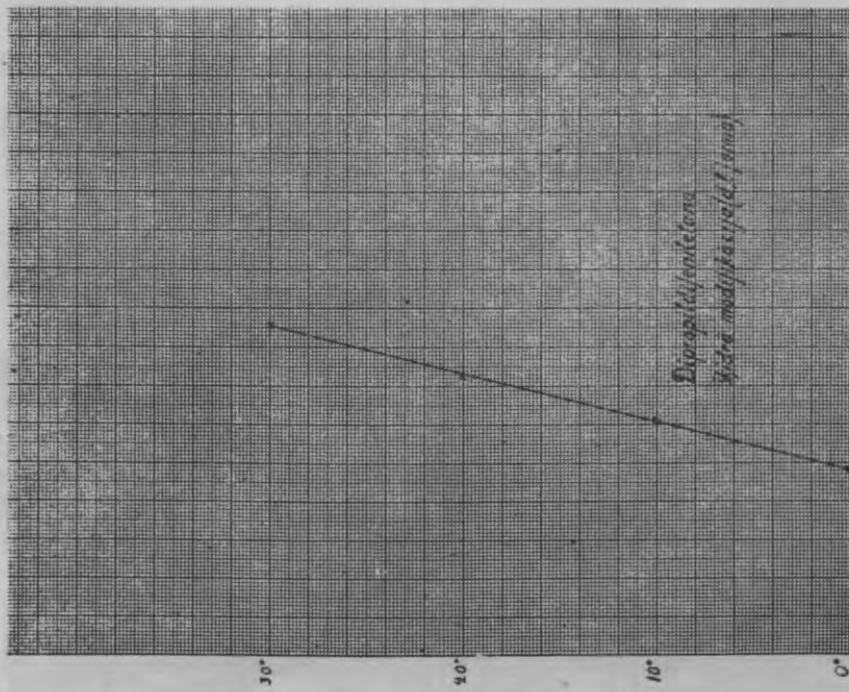
Lai uzzinātu, kuŗa no abām sim. di-n-propil-, di-n-butil- un di-n-heksil-di-fenil-etana modifikācijām ir d,l- un kuŗa meso-forma, tika noteikta to šķīstamība dažādās temperatūrās, pie kam kā šķīdinātāju visām cietām modifikācijām un arī sim. di-n-heksil-di-fenil-etana šķīdram modifikācijai lietoja absolūto alkoholu, bet sim. di-n-propil- un di-n-butil-di-fenil-etana šķīdram modifikācijām 90%-īgu alkoholu, jo pēdējās divas ar absolūto alkoholu parastā temperatūrā un pie 0° sajūk visās proporcijās. Aparāts un paņēmieni, kādi tika lietoti šķīstamības noteikšanai, aprakstīti eksperim. daļā<sup>60)</sup>. Turpat arī skaitliskie dati (tab. 12.—13., 14.—15. un 16.).

Minēto ogļūdeņražu šķīstamības atkarību no temperatūras grafiski tēlo attiecīgās diagrammas (2.—7. fig.). No tām redzams, ka katra sim. di-n-alkil-di-fenil-etana šķīdrās modifikācijas šķīstamības atkarību no temperatūras izteic taisne, bet cietās — raksturīga likne. Tā tad pirmā modifikācija ir d,l-forma (resp. racem. savienojums) un otrā — meso-forma.

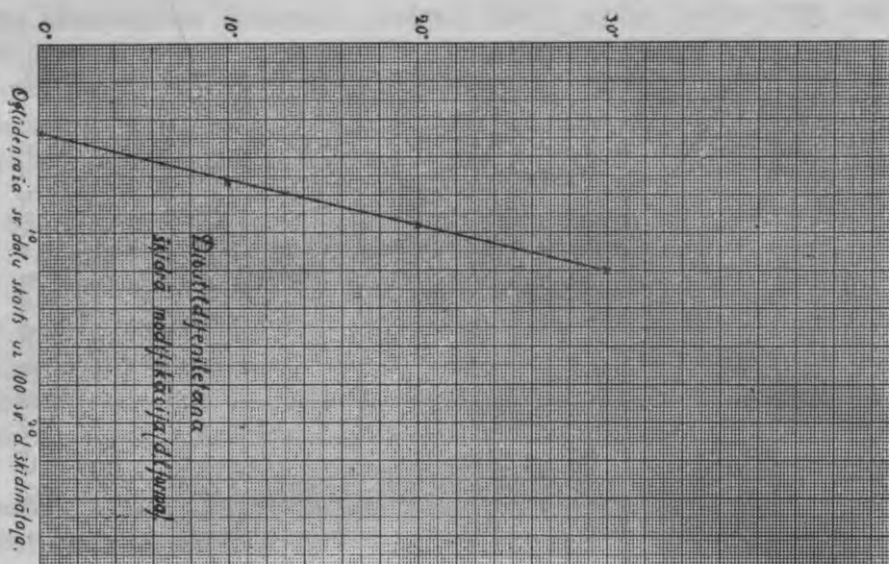
<sup>60)</sup> Skat. 199., 212. un 225. l. pp.



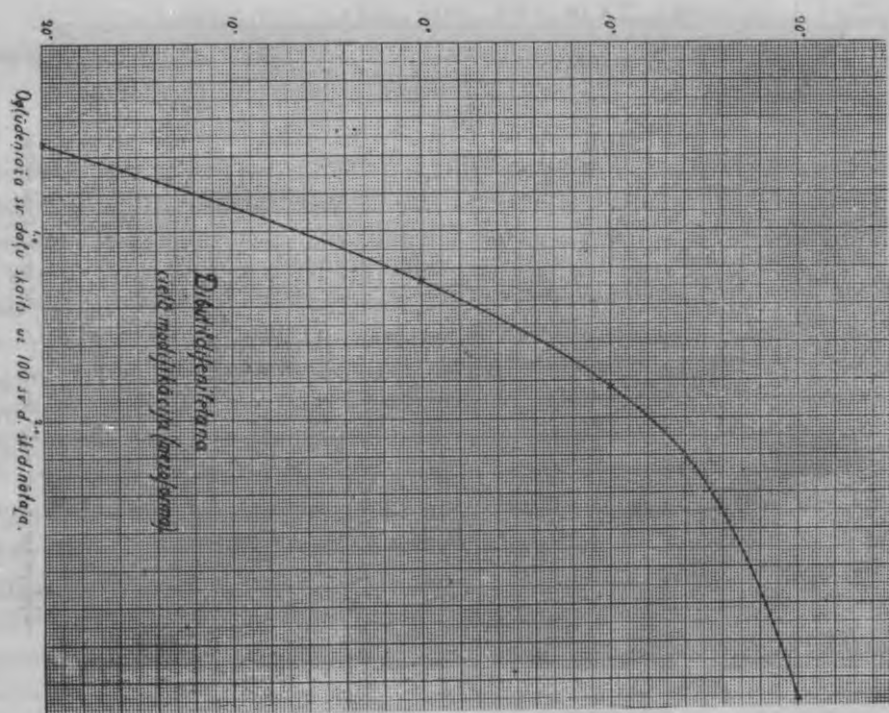
3. fig.



2. fig.

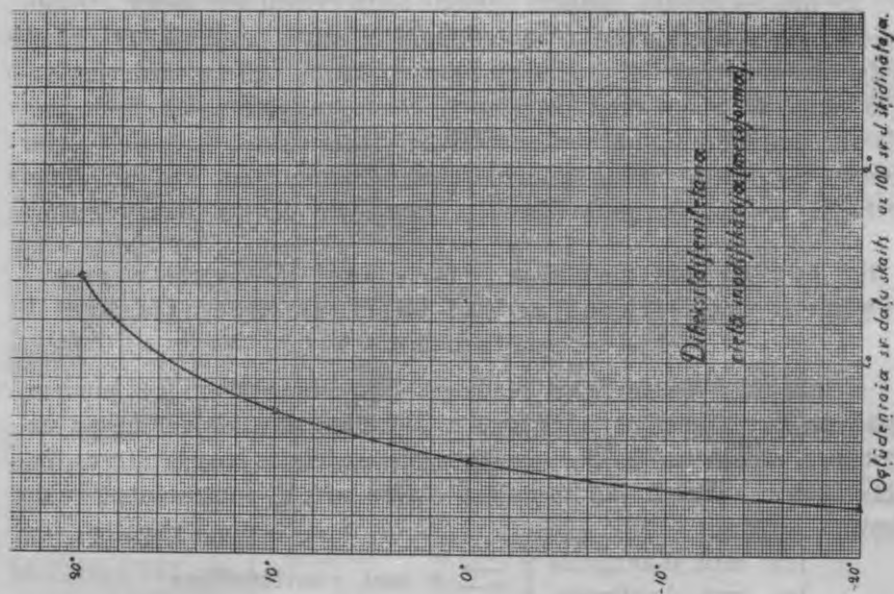


4. fig.

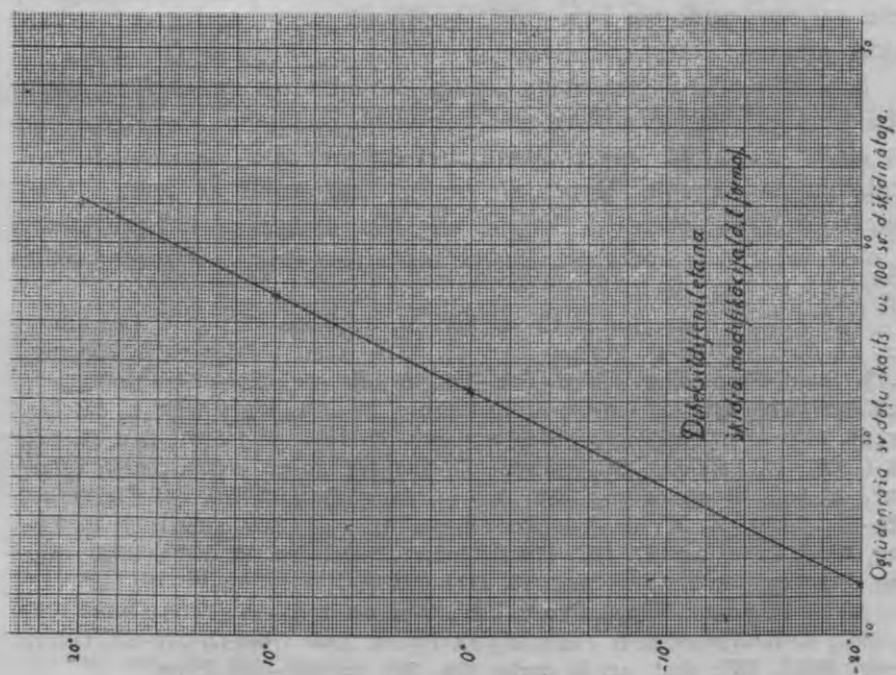


5. fig.





7. fig.



6. fig.

Šo fiziko-ķīmiskas analīzes metodes acīm redzot var lietot arī citu funkciju vielu konfigurācijas noteikšanai divu strukturāli vienādu assimetrisko C-atomu gadījumos, kuņos vēl nav izdevies sašķelt vienu no abām modifikācijām optiskos antipodos. Tāpat šo metodi var lietot konfigurācijas noteikšanai tanīs reizēs, kad viela satur divus strukturāli vienādus assimetriskos C-atomus un kad no abām teorētiski iespējamām modifikācijām pagaidām iegūta tikai viena.

### III. Jautājums par sim. di-n-alkil-di-fenil-etanu šķidrās modifikācijas (d,l-formas) racemijas iespējamību.

Nelūkojoties uz diezgan daudziem eksperimentāliem pētījumiem, jautājumu par racemijas iespējamību šķidrā stāvoklī vēl nevar uzlūkot par atrisinātu<sup>61</sup>). Nav izslēgts, ka noteiktās temperatūras robežās šķidrie antipodi (d,l-forma) ar šķidro racem. savienojumu veido līdzsvara sistēmu:



kuņa, atkarībā no vielas dabas un temperatūras, vairāk nosveķas uz vienu vai otru pusi, pie kam galējā gadījumā racem. savienojuma daudzums praktiski līdzinās nullei.

Sim. di-n-alkil-di-fenil-etanu šķidro modifikāciju molekulāro svaru noteikšana pēc krioskopiskās metodes visos gadījumos deva skaitļus, kas atbilst ne racem. savienojumu, bet komponentu vienkāršiem molekulāriem svāriem<sup>62</sup>). Tomēr šie skaitļi, kas iegūti ar zemām koncentrācijām, vēl nepierāda, ka arī augstāku koncentrāciju gadījumos tai pašā vai citā temperatūrā zināmā mērā neveidojas šie savienojumi.

<sup>61</sup>) Skat.: Perkin, Journ. Chem. Soc. 51, 362—364 (1887); A. Ladenburg, Ber. 27, 3065 (1894); E. Fischer, Ber. 27, 3224, Ann. (1894); F. S. Kipping, W. J. Pope, Proceedings Chem. Soc. 1898/99. Nr. 199, 219—20; O. Wallach, Lieb. Ann. 286, 138, 139 (1895); A. Ladenburg, 28, 164, 165 (1895); E. Fischer, Ber. 28, 1153 Ann. (1895); A. Ladenburg, Ber. 28, 1991—95 (1895); Ber. 31, 527, 528 (1898); H. Landolt, „Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen“. 2. Aufl., Braunschweig 1898; A. Ladenburg, Ber. 32, 864, 865 (1899); 32, 1822—25 (1899); H. W. Bakhuis Roozeboom, Ber. 32, 2174 (1899); J. S. Kipping, W. J. Pope, Ber. 32, 2226 (1899); Journ. Chem. Soc. 75, 1119 (1899); Kipping, Peachey, Journ. Chem. Soc. 75, 1111 (1899).

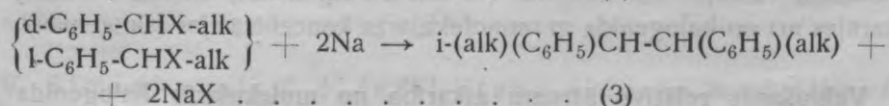
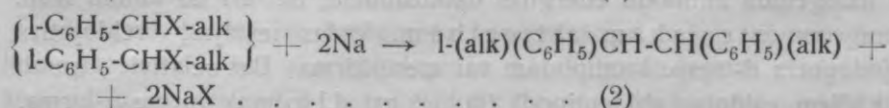
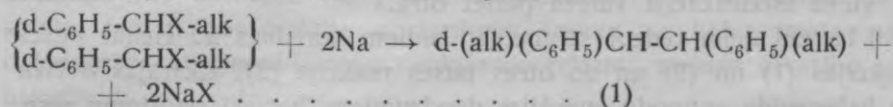
<sup>62</sup>) A. И. Лепин, Журн. Русск. Хим. Общ. 44, 1190—96 (1912); Centr. 1912 II, 2082; A. И. Лепин, В. Н. Рейх, Журн. Русск. Хим. Общ. 47, 149—160 (1915); Centr. 1916 I, 787; skat. arī šī darba 194., 207. un 220.—221. l. pp.

Sim. di-metil-di-fenil-etana šķidrai modifikācijai šī darba autors<sup>63)</sup> atrada  $D_4^{20} = 0,9757$ , bet Ott's<sup>64)</sup> tā paša ogļūdeņraža d-antipodam atrada  $D_4^{19} = 0,9784$ . Tāpēc, ja pieņemam, ka racem. savienojuma spec. svars pietiekoši atšķiras no aktīvo komponentu spec. svara, tad no pievesto skaitļu salīdzināšanas būtu jāslēdz, ka temperatūrā 19—20° sim. di-metil-di-fenil-etana šķidrā modifikācija nav racem. savienojums, kā domā Ott's<sup>65)</sup>, bet antipodu inaktīvais maisījums (d,l-forma).

#### IV. Sim. di-n-alkil-di-fenil-etanu d,l- un meso-formas veidošanās relatīvie ātrumi.

##### A. Veidošanās relatīvo ātrumu iekšējie faktori.

Tā kā katrs 1<sup>1</sup>-halogenalkil-benzols,  $C_6H_5-CHX-alk$ , kā mākslīgi iegūts produkts, ir d,l-forma, tad natrijs (magnijs, cinks) reaģē ar abiem antipodiem pēc trim nolīdzinājumiem:



Labie un kreisie antipodi nes sevī vienādus enerģijas daudzumus. Tāpēc, ja reakciju (1), (2) un (3) ātrumu konstantes atkarātos tikai no reaģējošās vielas enerģijas kvantumiem, tad ogļūdeņražu abu reize veidojošos modifikāciju masu attiecība visiem sim. di-alkil-di-fenil-etāniem būtu vienāda.

Atņemot bromu ar magniju no 1<sup>1</sup>-brom-etil-benzola, no abām sim. di-metil-di-fenil-etana modifikācijām šķidrā pēc maniem novērojumiem veidojas pārsvarā, pie kāda slēdziena nonākuši arī H. Ley's ar līdzdarbinieku<sup>66)</sup> un E. Ott's<sup>67)</sup>.

<sup>63)</sup> Журн. Русск. Хим. Общ. 44, 1195 (1912); Centr. 1912 II, 2082.

<sup>64)</sup> Ber. 61, 2129—30 (1928).

<sup>65)</sup> l. c.

<sup>66)</sup> Ber. 56, 776 (1923); F. Rinke, Dissertat., Münster 1922, S. 42.

<sup>67)</sup> Ber. 61, 2141 (1928).

Tāpat, kad atņem bromu ar natriju no 1<sup>1</sup>-brom-n-propil-benzola, no abām sim. di-etil-di-fenil-etana modifikācijām, šķidrā (d,l-forma) iekreizes rodas pārsvarā<sup>68</sup>).

Iedarbojoties ar natriju uz 1<sup>1</sup>-chlōr-n-butil- un 1<sup>1</sup>-chlōr-n-amil-benzolu, abos gadījumos tika iegūts vairāk cietā sim. di-n-alkil-di-fenil-etana (meso-formas)<sup>69</sup>), bet iedarbojoties ar natriju uz 1<sup>1</sup>-chlōr-n-heptil-benzolu — atkal vairāk šķidrās modifikācijas (d,l-formas)<sup>69</sup>).

Tāpēc jāpieņem, ka vai nu ātrumu konstantes vienādas tikai reakcijām (1) un (2), bet reakcijai (3) tā citāda, vai atkal, ka d,l- resp. meso-forma reakcijas laikā, pēc savas izveidošanās, pa daļai maina savu telpisko konfigurāciju un pāriet otrā formā, vai beidzot jāpieņem reizē viens un otrs.

Bet sim. di-n-alkil-di-fenil-etanu abas modifikācijas pāriet vienā otrā tikai augstā temperatūrā un pie tam katalizatora (joda) klātbūtnē<sup>70</sup>). Tāpēc nav pielaižams, ka reakcijas laikā, kuŗu veda pie 0°, viena modifikācija varētu pāriet otrā.

Tā tad acīm redzot ātrumi, ar kādiem norisinās no vienas puses reakcijas (1) un (2) un no otras puses reakcija (3), atkarājas nevien no halogenida antipodu enerģijas daudzumiem, bet arī no atomu resp. atomgrupu steriskām attiecībām, kādas iestājas, veidojoties ogļūdeņraža d- resp. l-antipodam vai meso-formai. Bet relatīvie ātrumi, ar kādiem veidojas abi antipodi (tā tad arī d,l-forma) un meso-forma, atkarājas arī no halogenida grammolekulārās koncentrācijas (sk. zemāk).

## B. Veidošanās relatīvo ātrumu atkarība no molekulārās halogenida koncentrācijas.

Kā atkarājas d,l- un meso-formas veidošanās relatīvie ātrumi no izejas halogenida molekulārās koncentrācijas, to rāda speciālie eksperimenti, kādi tika izdarīti ar 1<sup>1</sup>-brom-n-propil-benzolu<sup>71</sup>). No iegūtiem rezultātiem (2. tab.) redzams, ka reizē ar bromida koncentrāciju pieaug ogļūdeņraža šķidrās modifikācijas (d,l-formas) iznākums uz kristalliskās (meso-formas) rēķina. Tie paši skaitļi rāda, ka pie katras bromida koncentrācijas ogļūdeņraža šķidrā modifikācija veidojas pārsvarā.

<sup>68</sup>) Skat. 2. tab. (171. l. p.).

<sup>69</sup>) Skat. 1. tab. (157. l. p.).

<sup>70</sup>) Skat. 171.—173. l. pp.

<sup>71</sup>) А. И. Лепин, В. Н. Рейх, Журн. Русск. Хим. Общ. 47, 149—160 (1915).



2. tabula.

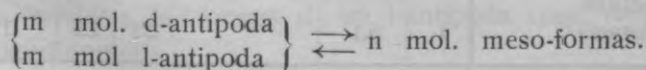
Eksperi- menta Nr.	Sim. di-etil-di-fenil-etana iznākumi procentos		Kopējais abu modifikāciju iznākums pro- centos	l <sup>1</sup> -brom-n-pro- pilbenzola gr- molu skaits 1 litrā šķīduma
	šķidrā (d, l- modifikācija	cietā (meso- modifikācija		
1.	25.1	17.8	42.9	0.50
2.	32.1	14.5	46.6	1.02
3.	34.2	11.5	45.7	2.37

Arī pēc Br. Radziszewski'ja <sup>72)</sup> datiem jo vairāk šķīdinātāja (benzola) ņem, jo vairāk veidojas kristalliskais sim. di-metil-di-fenil-etans (meso-forma). Par šķidrās modifikācijas (d,l-formas) veidošanos un vispārīgi par sim. di-metil-di-fenil-etana stereoisomeriju viņam nekas vēl nebija zināms <sup>73)</sup>. Bet tā kā šķidrās un cietās modifikācijas kopējais iznākums pie dažādām halogenida koncentrācijām ir pietiekoši konstants, tad Radziszewski'ja novērojums saskan ar tikko teikto par ogļūdeņraža abu modifikāciju veidošanās relatīvo ātrumu atkarību no halogenida koncentrācijas.

No tam, ka līdz ar halogenida koncentrāciju mainās nevien absolūtie, bet arī relatīvie ogļūdeņraža d,l- un meso-formas veidošanās ātrumi, izriet, ka abu modifikāciju veidošanās ātrumi atkarīgi no šķīdinātāja dabas.

#### V. Sim. di-n-alkil-di-fenil-etanu šķidrās modifikācijas (d,l-formas) pāriešana cietajā (meso-formā) un šīs reakcijas apgrieziskais raksturs.

Tika pierādīts, ka pietiekoši ilgi karsējot ar katalizatoru (jodu) attiecīgā temperatūrā, kā no sim. di-alkil-di-fenil-etana d,l-, tā no meso-formas izveidojas viena un tā pati no abām formām sastāvoša dinamiskā līdzsvara sistēma:



Iegūtie eksperimentālie dati sakopoti 3. tabulā. Tas pedēja stabiņa skaitļi rāda, ka pirmā gadījumā (I) līdzsvars starp sim. di-etil-di-fenil-etana d,l- un meso-formu pēc 30 stundu karsēšanas pie 250—265°

<sup>72)</sup> Ber. 7, 142 (1874).

<sup>73)</sup> Skat. 146. l. p.

vēl nebij sasniegts. Tāpat otrā gadījumā (II), kad izgāja no sim. di-n-propil-di-fenil-etana d,l- un meso-formas, pēc 8 stundu karsēšanas pie 250—260° un pēc tam vēl 2 stundu karsēšanas pie ca. 300° pilnīgs līdzsvars starp abām modifikācijām arī vēl nebij iestājies. Trešā gadījumā (III), kad karsēja di-n-butil-di-fenil-etana d,l- un meso-formu 7 stundas pie 275—297°, un tāpat ceturta (IV), kad tikpat ilgi kar-

3. tabula.

Eksperim. Nr.	Izejas ogļūdeņraža nosaukums	Ogļūdeņraža daudzums gramos	Joda (katalizatora) daudzums gramos	Karsēšanas laiks stundās un temperatūra	Izdalīts gramos		Šķidrās modifikācijas masas attiecība pret cietās modifikācijas masu
					Šķidrās modifikācijas (d,l-formas)	Cietās modifikācijas (meso-formas)	
I.	Šķidrās 1,2-di-etil-1,2-di-fenil-etans (d,l-forma) . . . . .	5.1	0.07	30 stundas pie 250°—265°	2.7	1.8	1:0.67
	Cietās 1,2-di-etil-1,2-di-fenil-etans (meso-forma) . . . . .	7.3	0.10		3.0	3.9	1:1.30
II.	Šķidrās 1,2-di-n-propil-di-fenil-etans (d,l-forma) . . . . .	5	0.06	8 st. pie 250°—260°	2.4	2.1	1:0.88
	Cietās 1,2-di-n-propil-di-fenil-etans (meso-forma) . . . . .	5	0.05	+2 st. pie ca. 300°	2.3	2.3	1:1.09
III.	Šķidrās 1,2-di-n-butil-di-fenil-etans (d,l-forma) . . . . .	4	0.1	7 stundas pie 275°—297°	2.2	1.6	1:0.73
	Cietās 1,2-di-n-butil-di-fenil-etans (meso-forma) . . . . .	4	0.1		2.1	1.5	1:0.71
IV.	Šķidrās 1,2-di-n-hekzil-1,2-di-fenil-etans (d,l-forma) . . . . .	5	0.1	7 stundas pie 275°—302°	2.9	1.8	1:0.62
	Cietās 1,2-di-n-hekzil-1,2-di-fenil-etans (meso-forma) . . . . .	4.8	0.1		2.8	1.6	1:0.57

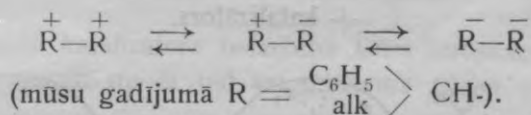
sēja sim. di-n-heksil-di-fenil-etana abas modifikācijas pie 275—302°, līdzsvars starp abām šo ogļūdeņražu modifikācijām praktiski jau bija sasniegts.

Tās pašas tabulas pēdējā stabiņa skaitļi vēl rāda, ka dažādiem sim. di-alkil-di-fenil-etāniem abu modifikāciju masu attiecība līdzsvara sistēmā pie vienas un tās pašas temperatūras dažāda.

Šai masu attiecībai vienam un tam pašam sim. di-n-alkil-di-fenil-etānam no Le Chatelier'a principa viedokļa jābūt atkarīgai no temperatūras, kādā iestājas līdzsvars.

### VI. Par sim. di-n-alkil-di-fenil-etānu d,l- un meso-formas savstarpējo pāreju (racemizācijas) mehānismu.

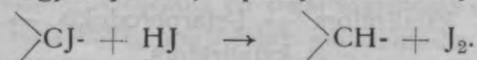
Kad temperatūras un katalizatora (joda) iedarbībā ogļūdeņraža d,l-forma pāriet meso-formā vai otrādi, tad pie viena no abiem tā strukturāli vienādiem asim. oglekļatomiem tiek apgriezta vielas telpiskā konfigurācija:



Domājams, ka jods vispirms aizvieto ūdeņradi pie viena asim. C-atoma, pie kam veidojas jodids ar jodūdeņradi<sup>74)</sup>:



pēc kam jodids pie tās pašas temperatūras tūlīt tiek reducēts no jodūdeņraža līdz ogļūdeņradim, atpakaļ izdaloties jodam:



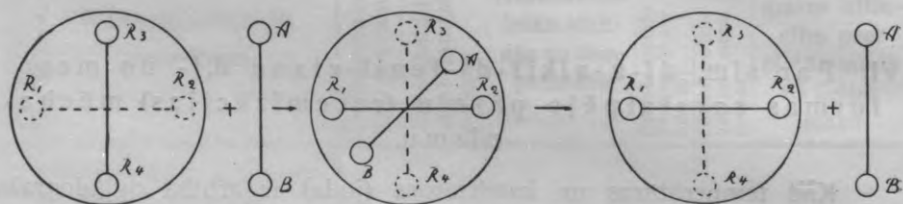
Vienā šo divu vien' otrai sekojošo reakciju momentā tiek apgriezta izejviela (d,l-formas d- un l-antipoda resp. meso-formas) telpiskā konfigurācija.

Šo konfigurācijas apgriešanu var izskaidrot no katalīzes ķīmiskās teorijas viedokļa, ja pieslienamies A. Werner'a<sup>75)</sup> uzskatam par ele-

<sup>74)</sup> Jodūdeņraža un tā tad arī jodida veidošanos apstiprina tas fakts, ka pēc ogļūdeņraža karsēšanas ar jodu un aizlodētās stikla caurules attaisīšanas no pēdējās izdalās jodūdeņradis.

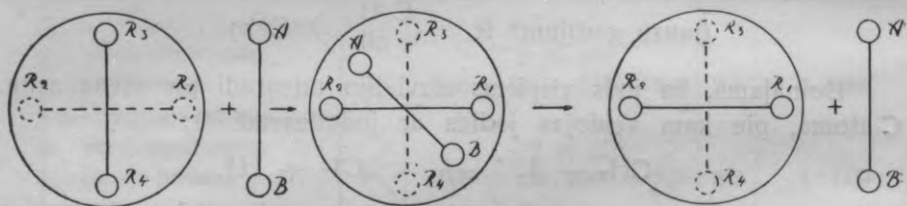
<sup>75)</sup> Skat. 153. l. p.

mentu ķīmisko radniecību un vērtību (valencskaitli) un pieņemam, ka katalizators AB vispirms pievienojas asim. C-atomam uz blakus valenču rēķina, pie kam vismaz uz mirkli veidojas nepastāvīgs savienojums, līdzīgs tiem polimolekulāriem savienojumiem, kuŗu veidošanos pieņem Kekulé substitūciju reakcijās. Ja pie tam tiek „izgriezta“ vielas konfigurācija pie šī asim. C-atoma, tad vienkāršākā gadījumā no tādas vielas d- vai l-antipoda, kas satur tikai vienu asim. C-atomu, katalizātoram atpakaļ atskaldoties, veidojas otrs antipods. To paskaidro sekošas divas schēmas, 8. un 9. fig.:



8. fig.

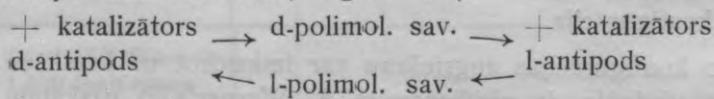
1) d-antipods + katalizators  $\rightarrow$  d-starpprodukts  $\rightarrow$  l-antipods + katalizators.



9. fig.

2) l-antipods + katalizators  $\rightarrow$  l-starpprodukts  $\rightarrow$  d-antipods + katalizators.

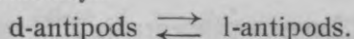
Apvienojot abas schēmas, iegūstam<sup>76)</sup>:



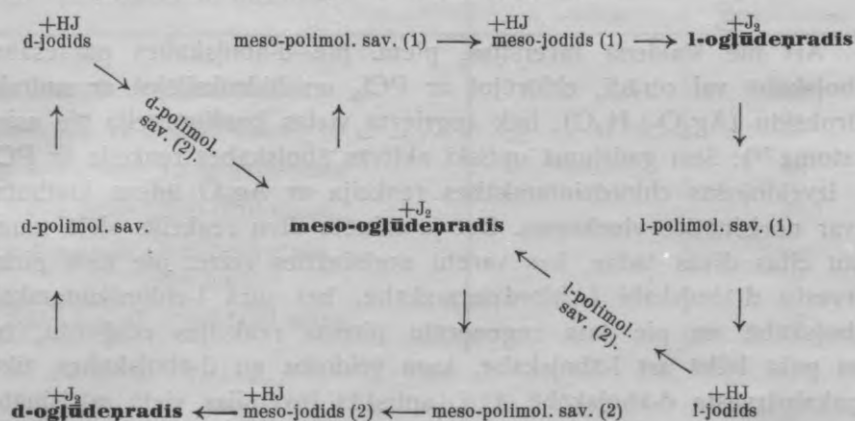
<sup>76)</sup> Šī schēmā, kā arī tālāk sniegtā (175. l. p.), starpproduktu nosaukuma piedēkļi d- un l- norāda tikai uz ogļūdeņraža formu, no kādas starpprodukts izveidojies.



Tā tad katalizatora iedarbībā viens antipods pāriet otrā apgrieziski, t. i. viela racemizējas:



Tā kā sim. di-n-alkil-di-fenil-etans satur divus strukturāli vienādus asim. C-atomus, tad katrs d,l-formas antipods pāriet otrā netieši — pār meso-formu<sup>77)</sup>, ko izteic schēma:



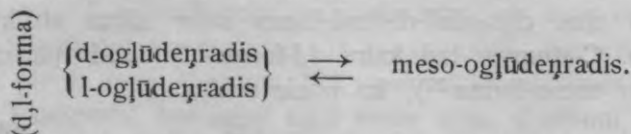
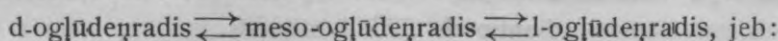
Gala rezultātā katalizatora iedarbībā katrs antipods pāriet meso-ogļūdeņradī un otrādi un tā tad arī d,l-forma pāriet meso-formā un otrādi.

Nav izslēgts, ka katrs jodida  $C_6H_5(alk)CJ-CH(alk)C_6H_5$  stereoisomers augstā temperatūrā lielākā vai mazākā mērā skaldās etilenogļūdeņraža  $C_6H_5(alk)C=C(alk)C_6H_5$  cis- resp. trans-formā un jodūdeņradī, pēc kam pēdējais reducē pirmo līdz ogļūdeņraža  $C_6H_5(alk)CH-CH(alk)C_6H_5$  attiecīgai stereoisomerai formai. Tāpat nav izslēgts, ka etilenogļūdeņradis pa daļai savienojas ar jodu dijodidā  $C_6H_5(alk)CJ-CJ(alk)C_6H_5$ , kuŗu tālāk jodūdeņradis reducē līdz ogļūdeņradim  $C_6H_5(alk)CH-CH(alk)C_6H_5$ . Arī šais divos gadījumos vienas formas pāriešana otrā notiek netieši, pār attiecīgiem nepastāvēšiem polimolekulāriem starpproduktiem, pie kam izejas ogļūdeņraža konfigurācija tiek apgriezta.

Iespējams, ka sim. di-alkil-di-fenil-etanu optiskie antipodi, tos karšējot ar jodu, pāriet meso-formā un otrādi reizē pēc divām vai visām

<sup>77)</sup> Salīdz.: A. F. Holleman, Rec. trav. Pays-Bas 17, 66—85 (1898); Centr. 1898 I, 930, 931. — Chr. Winther, Zeitschr. phys. Chem. 56, 465—511 (1906); Centr. 1906 II, 1674—75.

trim schēmām, pie kam, neatkarīgi no reakcijas mēchanisma, šīs katalitiskās reakcijas gala iznākumu izteic schēma:



Arī pie Valdena inversijas, piem. pie d-āboļskābes pārvešanas l-āboļskābē vai otrādi, chlōrējot ar  $\text{PCl}_5$  un hidroksilejot ar sudraba hidroksidu ( $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ), tiek apgriezta vielas konfigurācija pie asim. C-atoma<sup>78</sup>). Šinī gadījumā optiski aktivās āboļskābes reakcija ar  $\text{PCl}_5$  un izveidojušās chlōrdzintarskābes reakcija ar  $\text{Ag}_2\text{O}$  ūdens klātbūtnē nevar norisināties vienkopus. Bet ja minēto divu reakciju vietā mums būtu citas divas tādas, kas varētu norisināties reizē, pie kam pirmā pārvestu d-āboļskābi l-chlōrdzintarskābē, bet otrā l-chlōrdzintarskābi l-āboļskābē un pie tam regenerētu pirmās reakcijas reaģentu, tad tanī pašā laikā arī l-āboļskābe, kuŗa veidotos no d-āboļskābes, tiktu atpakaļpārvesta d-āboļskābē, t. i. optiskās inversijas vietā norisinātos racemizācijas process, pie kam mēs teiktum, ka reaģents resp. reaģenti katalitiski iedarbojas.

Šādu gadījumu tad dod mums sim. di-n-alkil-di-fenil-etana vienas stereoisomeras formas pārvešana otrā ar jodu augstā temperatūrā, jo ogļūdeņraža pāriešana jodidā un pēdējā atpakaļpāriešana ogļūdeņradī (stereoisomerā formā) notiek vienā laikā.

Tā tad no apskatītā viedokļa optiskā inversija un racemizācija mums tēlojas kā divi principā identiski fēnomeni.

## VII. Sim. di-n-alkil-di-fenil-etanu fizikālās īpašības.

### A. Kušanas un viršanas temperatūra un specifiskais svars.

Sim. di-n-alkil-di-fenil-etanu kušanas temperatūru steriskais faktors iespaido vislielākā mērā. No visām šo ogļūdeņražu d,l-formām, kas parastā temperatūrā šķidrās, sakristalizēt izdevās tikai pirmā rindas pārstāvja — sim. di-metil-di-fenil-etana d,l-formu, pēc kam tā kusa pie  $8^\circ$ ; pārējo ogļūdeņražu d,l-formas nekristalizējās arī tad, kad tās kā tādas

<sup>78)</sup> Skat.: P. Walden, „Optische Umkehrerscheinungen“ (1919), 21—22. l. p.

vai izšķīdinātas spirtā saldēja cieta oglekļa dioksīda maisījumā ar ēteru. To pašu ogļūdeņražu meso-formas ir cietas vielas ar samērā augstām kušanas temperatūrām (skat. 4. tabulu).

4. tabula.

Ogļūdeņraža nosaukums	Kušanas temperatūra	
	d, l-formas	meso-formas
1,2-dimetil- 1,2-di-fenil-etans	8°	126°
1,2-di-etil- 1,2-di-fenil-etans	—	90
1,2-di-n-propil- 1,2-di-fenil-etans	—	98
1,2-di-n-butil- 1,2-di-fenil-etans	—	79,5
1,2-di-n-amil- 1,2-di-fenil-etans (nav iegūts)	—	—
1,2-di-n-heksil- 1,2-di-fenil-etans	—	59

5. tabula.

Ogļūdeņraža nosaukums	Kuš. temperatūra	Vār. temperatūra	Spec. svars
n-butans . . . . .	—	1°	0,600 ( 0°)
n-heksans . . . . .	—	69	0,6603 (20°)
n-oktans . . . . .	—	125,8	0,702 (20°)
n-dekans . . . . .	-31°	173	0,7467 (20°)
n-dodekans . . . . .	-12	215	0,7684 (kuš. t.)
n-tetradekans . . . . .	+ 4	252	0,775 (kuš. t.)

Šim. di-n-alkil-di-fenil-etanu viršanas temperatūru steriskais faktors praktiski neiespaido, vai iespaido mazā mērā, jo d,l- un meso-forma vārās tuvu viena otrai.

Salīdzinot 4., 5. un 6. tabulas skaitļus, redzam, kā divu fenil-grupu ievadīšana attiecīgos paražos pie diviem vidējiem C-atomiem iespaido pēdējo kušanas un viršanas temperatūras, kā arī specifiskos svarus. Neaizvietoto paražinu kušanas temperatūras ir noteiktas sākot ar dekanu; tās līdz ar atomsvāriem bez pārtraukuma pieaug (5. tab. un 10. I fig.). To pašu aizvietoto ogļūdeņražu (meso-formu) ku-

šanas temperatūras, kā rāda 4. tabulas skaitļi un 10. II. fig., līdz ar molekulārā svara pieaugšanu slid uz leju, pie kam nevis bez pārtraukuma, bet periodiski.

6. tabula.

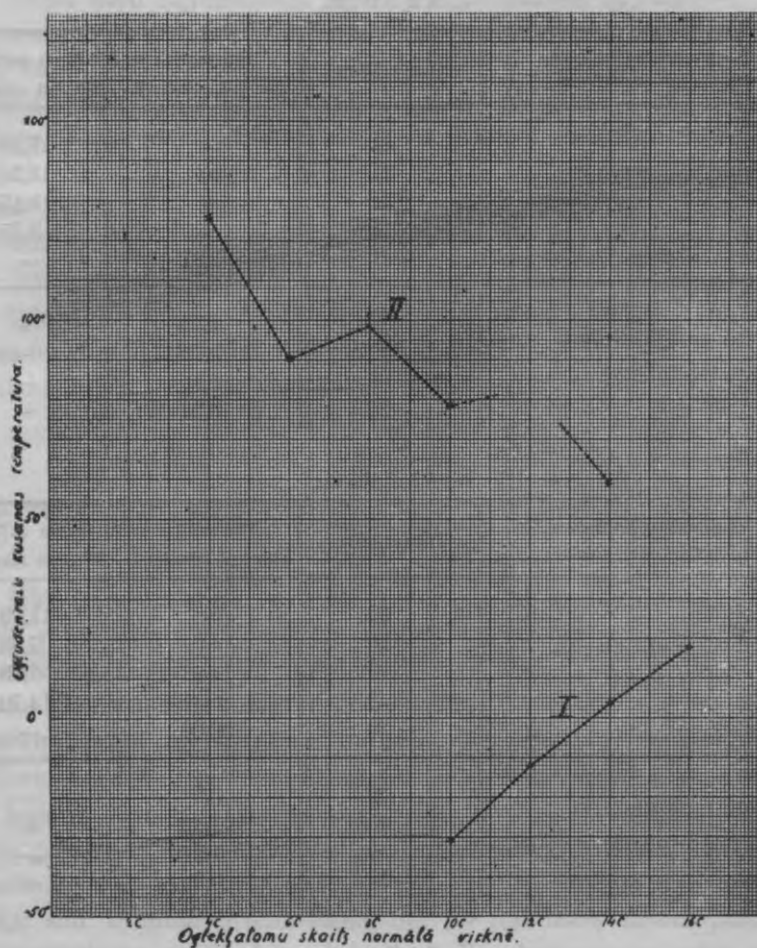
Sastāvs	Nosaukums	Ar etanog- leklēm sai- stītie alkīli	Vārīšanas tem- peratūra	Spec. svars	
				$D_4^0$	$D_4^{20}$
$C_{16}H_{18}$	1,2-di-metil-1,2-di-fenil- etans	-CH <sub>3</sub>	283—284° (752 mm) 140° (10 mm)	0,9906	0,9757
$C_{18}H_{22}$	1,2-di-etil-1,2-di-fenil- etans	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	297—298° (767 mm)	0,9742	0,9591
$C_{20}H_{26}$	1,2-di-n-propil-1,2-di- fenil-etans	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	178—179° <sup>79)</sup> (13 mm)	0,9596	0,9452
$C_{22}H_{30}$	1,2-di-n-butil-1,2-di- fenil-etans	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	183—184° <sup>79)</sup> (10 mm)	0,9490	0,9337
$C_{24}H_{34}$	1,2-di-n-amil-1,2-di-fe- nil-etans (nav iegūts)	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	—	(0,9400) <sup>80)</sup>	(0,9256) <sup>80)</sup>
$C_{26}H_{38}$	1,2-di-n-heksil-1,2-di- fenil-etans	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	223—224° <sup>79)</sup> (10 mm)	0,9310	0,9174

Pirmo ogļūdeņražu specifiskie svāri, pieaugot molekulāriem svāriem, arī pieaug, bet otro spec. svāri iet mazumā, pie kam abos gadījumos katru divu, rindā blakus atrodošos ogļūdeņražu specifisko svāru diference paliek mazāka līdz ar to, kā ogļūdeņražu rindā kāpjām uz augšu (skat. 5. un 6. tab.).

<sup>79)</sup> Zem parastā spiediena destilējas pa daļai sadaloties.

<sup>80)</sup> Atrasts interpolācijas ceļā.





10. fig.

### B. Sim. di-n-alkil-di-fenil-etanu d,l- un meso-formas šķīstamība.

Uz sim. di-n-propil-di-fenil-, di-n-butil-di-fenil- un di-n-heksil-di-fenil-etana abu modifikāciju šķīstamību absolūta resp. 90%-īgā alkoholā attiecošies skaitļi sakopti 7.—9. tabulā.

7. tabulā.

Sim. di-n-propil-di-fenil-etana modifikācijas nosaukums	Temperatūra	Šķīstamība uz 100 svara daļām	
		absolutā alkoholā	90%-īgā alkoholā
Šķidrā modifikācija (d,l-forma)	30	2	17,16
	20	2	14,54
	10	2	12,15
	0	2	9,75
	-20	93,81	—
Cietā modifikācija (meso-forma)	20	1,38	—
	10	0,73	—
	0	0,49	—
	-20	0,26	—

8. tabulā.

Sim. di-n-butil-di-fenil-etana modifikācijas nosaukums	Temperatūra	Šķīstamība uz 100 svara daļām	
		absolutā alkoholā	90%-īgā alkoholā
Šķidrā modifikācija (d,l-forma)	30	2	11,99
	20	2	9,64
	10	2	7,35
	0	2	4,70
	-20	60,06	—
Cietā modifikācija (meso-forma)	20	3,51	—
	10	1,82	—
	0	1,27	—
	-20	0,55	—

9. tabulā.

Sim. di-n-heksil-di-fenil-etana modifikācijas nosaukums	Temperatūra	Šķīstamība uz 100 svara daļām	
		absol. alkohola	
Šķidrā modifikācija (d,l-forma)	20	42,19	
	10	37,40	
	0	32,48	
	-20	22,55	
Cietā modifikācija (meso-forma)	20	1,44	
	10	0,73	
	0	0,49	
	-20	0,27	

Pirmo divu ogļūdeņražu šķidrās modifikācijas (d,l-formas) parastā temperatūrā, arī pie  $0^\circ$  ar absolūto alkoholu sajūk visās proporcijās, kāpēc to šķīstamību noteica 90% -īgā alkoholā. To pašu divu ogļūdeņražu šķidrās modifikācijas pie  $-20^\circ$ , bet sim. di-heksil-difenil-etana šķidrā modifikācija arī augstākās temperatūrās sajūk ar absolūto alkoholu aprobežotos daudzumos. Cieto modifikāciju (meso-formu) šķīstamību absolūtā alkoholā visos gadījumos zema un temperatūrai uz leju slīdot ātri samazinās. Attiecīgās šķīstamību diagrammas ievietotas augstāk<sup>81)</sup>.

Šķidro modifikāciju (d,l-formu) šķīstamības salīdzināšana ar cieto (meso-formu) šķīstamību ved pie slēdziena, ka steriskais faktors vislielākā mērā iespaido šo fizikālo konstanti.

### C. Sim. di-n-alkil-di-fenil-etanu šķidro modifikāciju (d,l-formu) molekulārā refrakcija.

Tika noteikta stara laušanas spēja pie  $20^\circ$  spektra linijai D. Molekulāro refrakciju aprēķināja ar atrastā koeficienta (n), specifiskā (D) un molekulārā svara (M) palīdzību pēc Lorentz'a un Lorenz'a<sup>82)</sup> formulas. Paralleli aprēķināja molekulāro refrakciju, izejot no elementu atomrefrakcijām un divkāršās saites refrakcijas ekvivalenta (Konradi skaitļiem).

Iegūtie rezultāti (10. tabulā) rāda, ka līdz ar ogļūdeņražu alkilgrupu pagařināšanos un tā tad ar molekulārā svara pieaugšanu n samazinās. No šiem rezultātiem arī redzams, ka stingri optiski normāls ir tikai sim. di-metil-di-fenil-etans, bet pie nākošiem rindas pārstāvjiem jau novērojama optiskā eksaltācija, kas pieaug reizē ar alkilgrupām.

<sup>81)</sup> Skat. augstāk nodaļu: „Sim. di-n-alkil-di-fenil-etanu konfigurācija“ (165.—167.l. pp.).

<sup>82)</sup> Lorentz, Wied. Ann. 9, 641 (1880); Lorenz, ibid. 11, 70 (1880).

10. tabula.

Ogļūdeņraža nosaukums	Molekulārais svars	Pie 20° atrastais n	Molekulārā refrakcija pēc formulas $\frac{(n^2 - 1) \cdot M}{(n^2 + 2) \cdot D}$	refrakcija aprēķinātā priekš M ar divām fenilgrupām	Optiskā eksaltācija
1,2-di-metil-1,2-di-fenil-etans . . . . .	210,14	1,55516	69,14	69,18	-0,04
1,2-di-etil-1,2-di-fenil-etans . . . . .	238,18	1,54622	78,66	78,38	0,28
1,2-di-n-propil-1,2-di-fenil-etans . . . . .	266,21	1,53663	87,90	87,59	0,31
1,2-di-n-butil-1,2-di-fenil-etans . . . . .	294,24	1,52857	97,12	96,80	0,32
1,2-di-n-amil-1,2-di-fenil-etans (nav iegūts) . . . . .	322,27	(1,52314) <sup>89)</sup>	(106,38) <sup>89)</sup>	106,01	(0,37) <sup>89)</sup>
1,2-di-n-heksil-1,2-di-fenil-etans . . . . .	350,30	1,51770	115,65	115,22	0,43

VIII. n-Alkil-fenil-ketonu,  $C_6H_5-CO-n-alk$ , un to semikarbazonu,  $C_6H_5-C(alk)=N-NH-CO-NH_2$ , fizikālās konstantes.

Oksidējot sintezētos sim. di-n-alkil-di-fenil-etanus, tika iegūti: metil-, etil-, n-propil-, n-butil- un n-heksil-fenil-ketons. Literatūrā atronamie dati par šo ketonu fizikalām īpašībām nepilnīgi; tie ievietoti kopā ar attiecīgo semikarbazonu kušanas temperatūrām 11. tabulā.

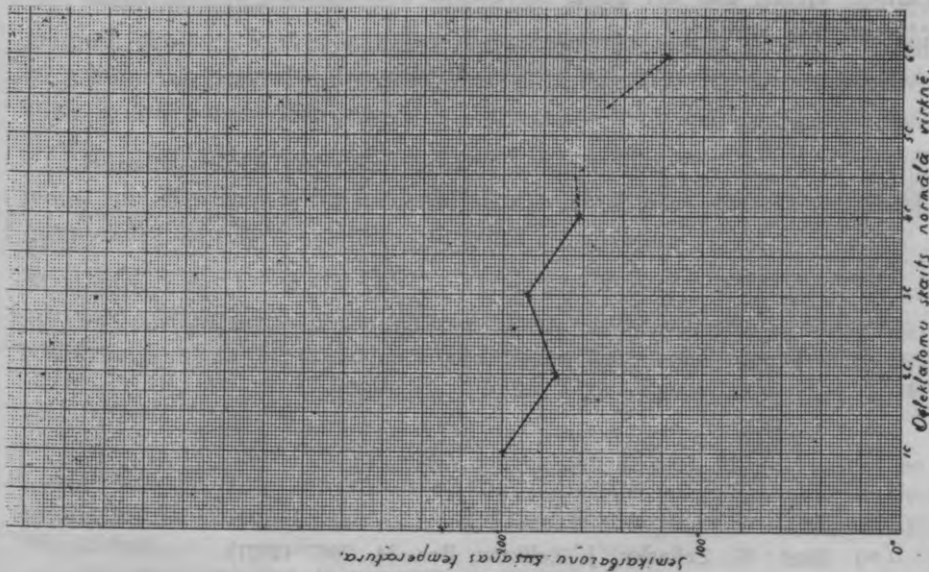
Pie n-alkil-fenil-ketonu semikarbazoniem izpaužas tā pati likumība, kāda novērojama pie sim. di-n-alkil-di-fenil-etanu cietam modifikācijām (mesoformām) (11. fig.): visaugstāk kust semikarbazons ar viszemāko molekulāro svaru, bet pārējo semikarbazonu kušanas temperatūras līdz ar molekulāro svaru pieaugšanu slīd uz leju, pie tam periodiski.

<sup>89)</sup> Atrasts interpolācijas ceļā.



11. tabula.

Sastāvs	Nosaukums	Kūšanas temperatūra	Viršanas temperatūra	Spec. svars	Semikarbazona	
					sastāvs	kuš. temp.
$C_8H_8O$	Metil-fenil-ketons, acetofenons, hipnons	20,5°	202°	1,027(20°)	$C_9H_{11}N_3O$	ca. 200°, daļai sadaloties
$C_9H_{10}O$	etil-fenil-ketons, propiofenons	21	218	—	$C_{10}H_{13}N_3O$	173—175°, daļai sadaloties
$C_{10}H_{12}O$	n-propil-fenil-ketons, butirofenons	Šķidr	220—222	0,990(15°)	$C_{11}H_{15}N_3O$	188—189°, daļai sadaloties
$C_{11}H_{14}O$	n-butil-fenil-ketons, valerofenons	„	236—238	0,990(15°)	$C_{12}H_{17}N_3O$	163°
$C_{12}H_{16}O$	n-amil-fenil-ketons, kaprofenons	—	—	—	—	—
$C_{13}H_{18}O$	n-heksil-fenil-ketons, enantofenons	17	267	—	$C_{14}H_{21}N_3O$	119—120°



11. fig.

## IX. Sim. di-n-alkil-di-fenil-etanu dažas ķīmiskās īpatnības.

### A. Izturēšanās pret oksidētājiem.

Kas attiecas uz sim. di-n-alkil-di-fenil-etanu d,l- un meso-formas spēju padoties oksidētāju iedarbībai, tad manāmas starpības starp viena un tā paša ogļūdeņraža abām modifikācijām nevarēja novērot. Turpretim, ja salīdzina dažādus šo ogļūdeņražu rindas pārstāvjus savā starpā, tad to spēja oksidēties līdz ar alkilgrupu palielināšanos iet mazumā, lai gan visi šie ogļūdeņraži satur divus trešēji saistītus C-atomus (grupās  $\text{>CH—}$ ), kas veicina parafinu spēju oksidēties<sup>84</sup>). Šie dati saskan ar V. Meyer'a un līdzdarbinieka<sup>85</sup>) rezultātiem, kādus tie ieguva pie metana un tā homologu oksidēšanas.

### B. Izturēšanās pret bromu.

Sim. di-n-alkil-di-fenil-etanu šķidrā un cietā modifikācija zem tiešo saules staru resp. dzīvsudrablampas gaismas iespaida reaģē ar bromu pat zemā temperatūrā, pie kam vienādos nosacījumos vienam šo ogļūdeņražu rindas loceklim vieglāk reaģē ar bromu šķidrā modifikācija (d,l-forma), otram cietā (meso-forma).

Tā kā reakcijas produkti (bromīdi) bija ļoti biezas, gandrīz stiklveidīgas vielas, kas arī ilgāk stāvēdami nekristalizējas, tad tālāka to pētīšana bija jāatliek.

<sup>84</sup>) Skat.: N. Zelinsky, J. Zelikow, Ber. **34**, 2867 (1901).

<sup>85</sup>) V. Meyer, E. Saam, Ber. **30**, 1938 (1897).

## EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA.

### I. Par sim. di-n-propil-di-fenil-etanu (4,5-di-fenil-oktanu) un tā stereoisomeriju<sup>86</sup>).

#### A. 1<sup>1</sup>-CHLOR(BROM)-n-BUTIL-BENZOLA IEGUŠANA.

##### a) n-Propil-fenil-karbinola sinteze.

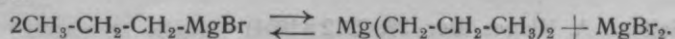
n-Propil-fenil-karbinolu sintezēja pēc magnijorganisko savienojumu metodes, izlietojot 198 g propil-bromida (v. t. 70—70,5°), kuŗu ieguva bron ējot pirmējo propil-alkoholu, — 39 g magnija skaidu (teōr. 39,1 g) un 102,4 g (teōr. 170,6 g) benzaldehida (v. t. 177°). Reakciju izveda kolbā A (12. fig.), savienotā ar atpakaļdzēsētāju B un piltuvi C, no kuŗas pilināja bromida resp. aldehida šķīdumu absol. ētērā. Reakcijas masu maisīja ar motoru savienota maisikla D, kuŗas apakšējā daļa bija atdalīta no augšējās ar dzīvsudraba noslēgumu.

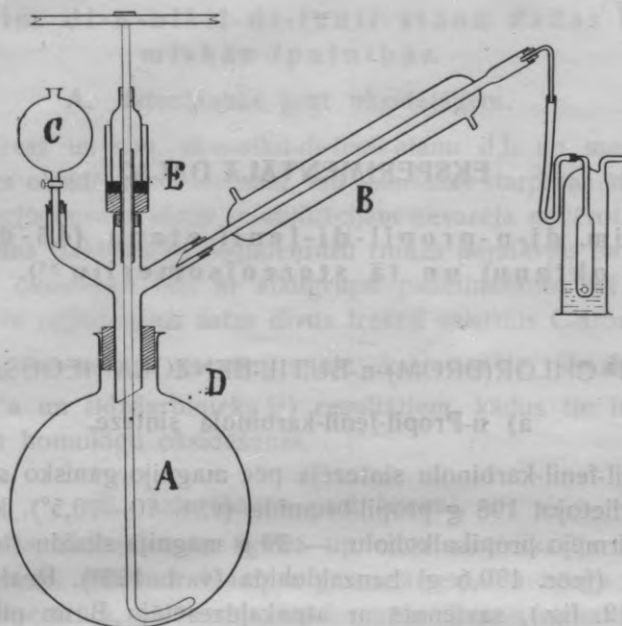
Bromīdu sajauca ar 3,5 tilpumiem absol. ētera un pilināja pie magnija skaidām reakcijas kolbā, kuŗas iepriekš apleja ar absol. ēteru (0,5 tilpuma). Reakciju ierosināja ar joda kristallu un turpināja, dzēsējot kolbu ledus ūdenī.

Nākamā dienā magnijorganisko savienojumu<sup>87</sup>) atdzēsēja malta ledus un sāls maisījumā un piepilināja ar diviem tilpumiem absol. ētera atšķaidītu benzaldehīdu, turpinot dzēsēšanu.

<sup>86</sup>) Par sim. di-metil-di-fenil-etanu un sim. di-etil-di-fenil-etanu un to stereoisomeriju skat.: A. И. Лепин, Журн. Русск. Хим. Общ. 44, 1190 (1912); Centr. 1912 II, 2082; A. И. Лепин, В. Н. Рейх, Журн. Русск. Хим. Общ. 47, 149 (1915); Centr. 1916 I, 787.

<sup>87</sup>) Пēc. W. Schlenk'a un līdzdarbinieka datiem [Ber. 62, 922 (1929)] no magnija un hologenida veidojas divējādas konstitūcijas magnijorganiskie savienojumi, kas ar magnija halogenīdu veido līdzsvara sistēmu, ko šīni gadījumā izteic schēma:





12. fig.

Iegūto produktu sadalīja ar ledu ūdeni un apreķinātu salsskābes kvantumumu dzesejot, ētera kārtu atdalīja, izžāvēja ar sakausētu potašu un ēteru nodestilēja.

Pirms tālākās produktu apstrādes vēl otru reizi izveda tā paša spirta sintezi ar iepriekšējiem vienādos nosacījumos, izejot no 376 g propilbromīda (v. t.  $70,8^\circ$ ), 74 gr. magnija skaidu un 227 g benzaldehīda (v. t.  $177^\circ$ ).

Jelos produktus no abām operācijām pārdestilēja vakuumā un vēl reiz zem parastā spiediena (762 mm), pie kam ieguva frakcijas: 1)  $210-225^\circ$  (8,2 g); 2)  $255-227^\circ$  (7,6 g); 3)  $227-228^\circ$  (334 g) un 4)  $228-233^\circ$  (4,5 g). Trešā frakcija (v. t.  $227-228^\circ$ ) sastāvēja no propil-fenil-karbinola<sup>88</sup>,  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

Vienu daļu no iegūtā karbinola pārveda bromīda, otru hlōrīdā.

#### b) 1<sup>1</sup>-Brom-n-butil-benzola iegūšana.

139 g iegūtā propil-fenil-karbinola piesātināja ar bromūdeņradi pie  $0^\circ$ , ielodēja stikla caurulēs ar vienādiem daudzumiem (pēc tilpuma)

<sup>88</sup>) Salīdz.: A. Klages, Ber. 37, 2312 (1904).



pie 0° piesātinātas bromūdeņražskābes un karsēja pusotras stundas vērdošā ūdens vannā.

Pēc bromūdeņraža kartas nodalīšanas, bromīdu izmazgāja ar ūdeni, pēc tam ar ūdeni, kuņam piepilināja 10-procentīga sodas šķīduma, atkal ar tīru ūdeni un beidzot izžāvēja ar kalcija chlōridu. Pēc vairākkārtējas pārdestilēšanas vakuumā, galvenā bromīda masa vārijās pie 107—109° (9 mm). — Iegūts bromīda: 95 g.

#### b') 1<sup>1</sup>-Chlōr-n-butil-benzola iegūšana.

Otru daļu propil-fenil-karbinola (154 g) pārveda chlōridā, iedarbojoties uz to ar fōsfora trichlōridu (112,8 g). Reakciju izveda ar stikla cauruli un piltuvi savienotā 1 litru lielā kolbā, kuņā atdzesēja karbinolu, pēc kam pilināja fōsfora trichlōridu, dzesējot kolbu ledus ūdeni un kratot.

Reakcijas produktu apstrādāja ar aukstu ūdeni, izmazgāja ar ūdeni, neutralizējot ar sodas šķīdumu, un izžāvēja ar granulētu kalcija chlōridu. Pēc seškārtējas pārdestilēšanas vakuumā (11 mm) ieguva frakcijas: 1) 87—97,5° (13,5 g); 2) 97,5—98° (117,2 g) un 3) 98—100° (7,9 g).

Otrā frakcija ar v. t. 97,5—98° (11 mm) sastāvēja no tīra 1<sup>1</sup>-chlōr-n-butil-benzola<sup>89)</sup>. Iznākums: 68% teorijas.

#### 1<sup>1</sup>-Chlōr-n-butil-benzola specifiskā svara noteikšana.

Vielas svars pie 0° 10,0667 g; ūdens svars pie 0° 0,97815 g;  $D_0^0=1,0291$ .

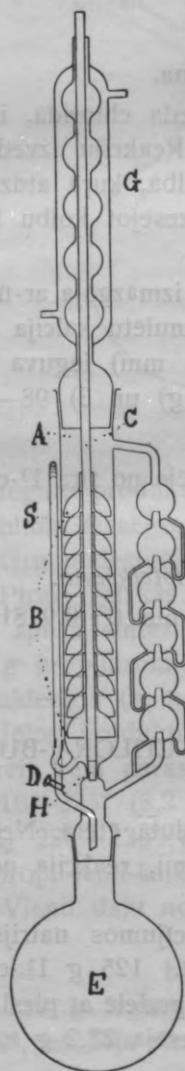
### B. NATRIJA IEDARBĪBA UZ 1<sup>1</sup>-BROM- UN 1<sup>1</sup>-CHLOR-n-BUTIL-BENZOLU.

Reakciju starp natriju un bromīdu izveda absolūtā ētērā. Nelūkojoties uz bromīda augsto koncentrāciju un sildīšanu, reakcija norisinājās gausi.

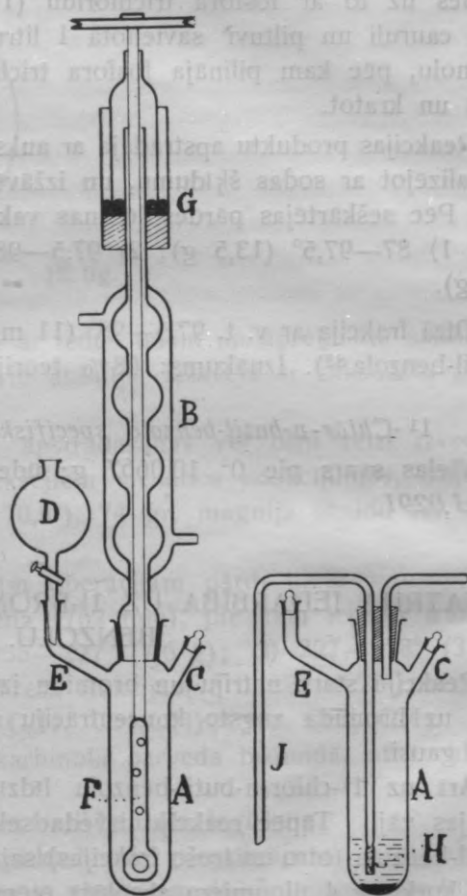
Arī uz 1<sup>1</sup>-chlōr-n-butil-benzolu līdzīgos nosacījumos natrijs iedarbojas vāji. Tāpēc reakciju izveda sekošā kārtā. 125 g 1<sup>1</sup>-chlōr-n-butil-benzola (otro un trešo frakcijas) sajauca litra pudelē ar pieslipētu stikla korķi ar 4 tilpumiem absolūtā ētēra un iepresēja 22,2 g natrija

<sup>89)</sup> Salīdz.: A. Klages, Ber. 37, 2312 (1904).

teorija 17,1 g) tievas drāts veidā. Pudeli hermētiski noslēdza, ievietoja koka vannā gulus un nostiprināja, apkrāva ar maltu ledu, vannu aiztaisīja ar vāku un kratīja 50 stundas ar pārtraukumiem, pēc kam vēl 25 stundas parastā temperatūrā. Šādos nosacījumos reakcija norisinājās bez šķēršļiem nevien parastā temperatūrā, bet arī pie  $0^{\circ}$ ,



13 fig.



14. fig.

jo kratišana izsauc natrija drāts gabaliņu slīpēšanos un tā tad mehāniski iznīcina aizsargkārtu, kāda pārklāj natriju un pārtrauc pēdēja iedarbošanos uz halogēnīdu.

Pēc reakcijas beigām ētēra šķīdumu nodalīja no nogulsnēm, kuņas ekstrahēja speciālā, koloidas masas ekstrahēšanai konstruētā aparātā. Šis aparāts (13. fig.) sastāv no ekstraktora A ar šķīvjiem B, kas sabāzti uz irbuļa C, un no sifona S ar kranu D lejas daļā šķidrums notecēšanas ātruma regulēšanai, no kolbas E, deflegmatora F un atpakaļdzēsētāja G. Šķīvji B neļauj koloidai masai sablīvēties, bet deflegmators — šķīdinātāja tvaikiem aizraut sev līdz gaistošos produktus no kolbas E. Stikla irbulis C ar savu apakšējo, pāresnīnāto un pieslipēto galu noslēdz caurumu H. Bez tam ar irbuļa palīdzību izņem no ekstraktora šķīvjus ar koloido masu un natrija atliekam pēc ekstrahēšanas. Pirms koloidas masas ekstrahēšanas reakcijas produktu šķīdumu ētēra (resp. citā šķīdinātājā, kādā veda reakciju) nofiltrē caur stikla vati kolbā E, pēc kam koloido masu ar natrija atliekam sajauc ar stikla vati, ievieto starp šķīvjiem B un, sildot kolbu E uz ūdens vannas, ekstrahē ar to pašu ēteru (resp. citu šķīdinātāju), kurā izdara reakciju. Šis aparāts, līdzīgi Soxlet'a aparātam, darbojas automātiski.

Pēc ekstrahēšanas reakcijas produktu šķīdumu ētera kopā ar nelielām nogulsnēm (vārāmo sāli) apstrādāja ar nedaudz ūdens, pēc kam ētēra kārtu nošķīra, izžāvēja ar granulētu kalcija hlorīdu un ēteru nodestilēja. Pie eļļainā atlikuma atdzišanas no tā izkristalizējās ogļūdeņradis, no kuņas nosūca šķīdumu. Kristalliskā ogļūdeņraža atliekas izdalīja no šķīdriem reakcijas produktiem, izsaldejot pēdējo šķīdumu spirtā<sup>90)</sup> vairākas reizes malta ledus maisījumā ar sāli un ātri nosūcot. Kristalliskā viela pēc pārkristalizēšanas no 95-gradīgā spirta un žāvēšanas vakuumā virs kalcija hlorīda kusa pie 97—98°. Izņēmums: 32,1 g. Šķīdros reakcijas produktus divas reizes pārdestilēja vakuumā, vēl astoņas reizes pa daļai zem parastā spiediena, pa daļai vakuumā, pie kam ieguva frakcijas:

<sup>90)</sup> Par kristall. ogļūdeņraža šķīstamību absol. alkoholā zemās temperatūrās skat. 199—200 l. pp.

	Vār. temp.	Spiediens.	Vielas daudzums.
1)	130—150°	753 mm.	5,3 g.
2)	150—180°	753 „	4,9 „
3)	178—179°	13 „	20,9 „
4)	179—182°	13 „	2,9 „
5)	182—203°	13 „	4,1 „
6)	neliels atlikums.		

Kristalliskais ogļūdeņradis un šķidrie produkti, kādus satūrēja minētās frakcijas, tika izpētīti.

### 1. Kristalliskais ogļūdeņradis (k. t. 97—98°).

#### a) Vielas sastāvs un īpašības.

##### α) Analīze, sadedzinot ar vara oksīdu un svina chrōmātu.

- I. 0,1788 g vielas deva 0,1611 g H<sub>2</sub>O un 0,5885 g CO<sub>2</sub>;  
 II. 0,1801 g vielas deva 0,1612 g H<sub>2</sub>O un 0,5893 g CO<sub>2</sub>.

Atrasts:                      Aprēķināts priekš C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>:

	I.	II.	
C	90,07%	89,86%	90,16%
H	10,01%	9,94%	9,84%

#### β) Molekulārā svara (M) noteikšana benzolā pēc krioskopiskās metodes.

I. Vielas svars 0,1632 g, benzola 12,27 g; novērotā depresija 0°.264. Atrastais  $M = 252,63$ .

II. Vielas svars 0,3012 g, benzola 12,27 g; novērotā depresija 0°.484. Atrastais  $M = 253,96$ .

Priekš C<sub>20</sub>H<sub>26</sub> aprēķinātais  $M = 266,20$ .

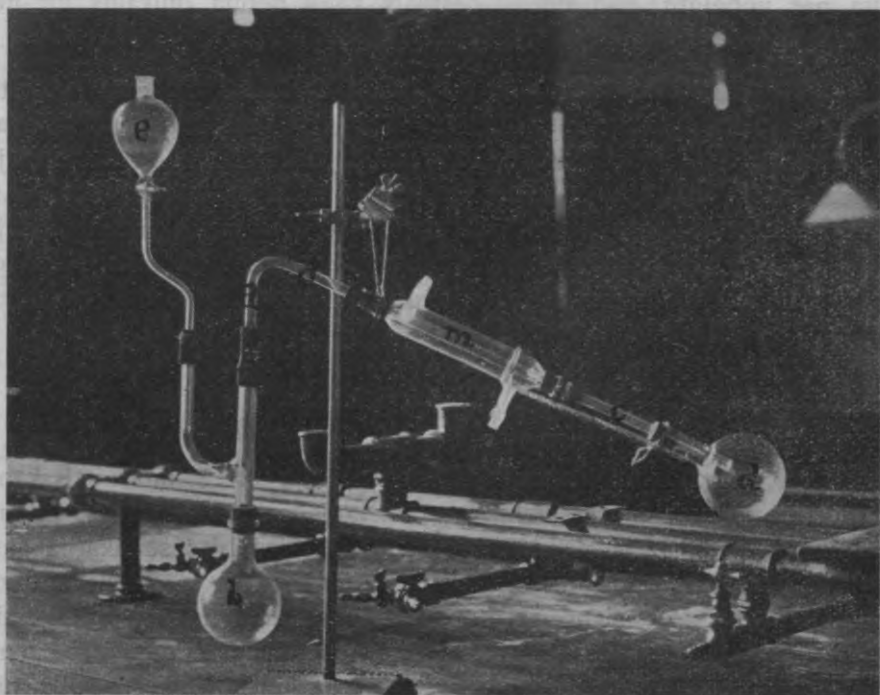
#### b) Ogļūdeņraža struktūra.

##### α) Vielas oksidēšana.

Mēģinājums oksidēt kristallisko ogļūdeņradi ar chrōmskābes anhidridu skābā sērskābā kalija klātbūtnē deva negatīvu rezultātu. Pozitīvu rezultātu ieguva, kad ogļūdeņradi vārīja ar kalija bichrōmātu un sēr-



skābi nedaudz ūdens klātbutnē uz kailas uguns un pie tam tā, lai reakcijas produkts pēc savas izveidošanās nepaliktu kopā ar oksidētāju. Uz 3 g ogleņražā ņēma 7 g kalija bichrōmāta pulveri, 9,6 tīras sērskābes un 15 cm<sup>3</sup> ūdens. Pēc divām stundām no reakcijas sākuma vēl pievienoja 7 g kalija bichrōmāta un 9,2 g sērskābes. Aparāts, kuŗā izveda reakciju (15. fig.), sastāvēja no 1,5 cm platas un 75 cm garas, mazliet šaurleņķī saliektas stikla caurules, kuŗas



15. fig.

stulma a gals bija savienots ar 50 cm<sup>3</sup> lielu Jenas stikla balonu b, bet stulma c gals ar uztvērēju d. Caurules stulms c ar uz to uzmaukto muftu m veidoja nelielu Liebig'a dzesētāju. Balonam d bija pievienota piltuve e, no kuŗas pēc vajadzības papildināja ūdeni reakcijas kolbā b. Viss aparāts karājas caurules pārliekuma vietā piestiprinātā šnorē f. Vielas oksidēšanu izveda šādi. Ar degļa palīdzību, turot to vienā rokā, reakcijas masu balonā b uzturēja viršanas stā-

vokli, pie kam ar otru roku kratīja balonu b. Ūdens tvaiki ar līdz-  
aizrauto oksidācijas produktu kondensējās dzesētājā un notecēja ba-  
lonā d. Tā kā ūdens tvaiki aizrāva arī oksidējamo vielu (ogļūdeņradi),  
kuŗa sakrājās dzesētājā, tad laiku pa laikam aukstā ūdens strāvu  
dzesētājā pārtrauca un aparātam piedeva tādu stāvokli, lai no kar-  
stiem ūdens tvaikiem izkausētais ogļūdeņradis notecētu atpakaļ reak-  
cijas balonā b, pēc kam aparātam piedeva agrāko stāvokli, laida dze-  
sētājā aukstu ūdeni un turpināja vielas oksidēšanu. Reakciju uzskatī-  
tīja par nobeigtu, kad ūdens destilāts vairs nebija duļķains un ne-  
smaržoja.

Destilātam piedeva potašu un vēlreiz ar ūdens tvaikiem nodesti-  
lēja gaistošos oksidācijas produktus. Uztverto destilātu piesātināja ar  
vārāmo sāli un ekstrahēja ar ētēru. Produkta šķīdumu ētērā izžāvēja  
ar sakausētu Glaubera sāli un nodestilēja ētēru ar deflegmatoru. At-  
likums pārdestilējās vakuumā pie apm.  $110^{\circ}$  (12 mm), pie kam daļa  
no tā palika destilācijas kolbā. Pārdestilētais produkts svēra 0,65 g.  
un smaržoja pēc butirofenona, kuŗu ieguva salīdzināšanai oksidējot  
n-propil-fenil-karbinolu.

β) *Oksidācijas produkta semikarbazons.*

Kad reakcijas produktu (0,65 g) kratīja ar 2 mol. sālsskābā  
semikarbazida un 2 mol. kalija acētāta kopā ar 5 cm<sup>3</sup> ūdens, kuŗam  
piepilināja nedaudz spirta, tad pēc kāda laika izdalījās semikarbazons,  
no kuŗa nosūca šķīdumu, pēc kam to izmazgāja ar ūdeni uz no-  
sūcamā filtra. Pēc vienreizējas pārkristalizēšanas no spirta iegūtais  
semikarbazons kusa pie  $188-189^{\circ}$ , pa daļai sadaloties. Tai pašā tem-  
perātūrā un arī pa daļai sadaloties kusa tā butirofenona semikarba-  
zons<sup>91)</sup>, kuŗu ieguva no n-propil-fenil-karbinola, kā arī abu semi-  
karbazonu maisījums.

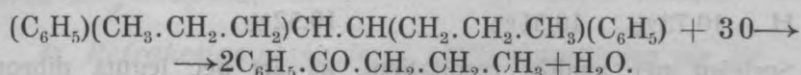
γ) *Slāpekļa noteikšana semikarbazonā pēc Dumas'.*

0,1311 g semikarbazona izdalīja 24,0 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> ( $19^{\circ}$ ; 751,5 mm). At-  
rasts: N 20,21%. Aprēķināts priekš C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O: N 20,48%.

<sup>91)</sup> Salīdz.: Tiffeneau, J. Lévy, C. r. 183, 969—971 (1926); Centr. 1927 I, 722.

δ) Oksidācijas produkta identificēšana ar *n*-butirofenonu<sup>92)</sup> un oksidētā ogļūdeņraža struktūra.

Uz iegūto rezultātu pamata varēja slēgt, ka pie cietā ogļūdeņraža oksidēšanas iegūtais ketons ir butirofenons,  $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_3$ , un ka tāpēc šis ogļūdeņradis ir sim. di-*n*-propil-*di*-fenil-etans, no kuŗa ketons bija izveidojies pēc nolīdzinājuma:



2. Frakcijas ar v. t. 130—150° (753 mm) un 150—180° (753 mm).

Abas frakcijas enerģiski pievienoja bromu un tā tad satureja etilnogļūdeņradi. Vielas, no kādām tās sastāvēja, atdalīt vienu no otras destilējot nebij iespējams. Tāpēc vienu un otru frakciju apstrādāja ar bromu tikmēr, kamēr tas vairs neatkrāsojās, pēc kam izveidojušos dibromīdu izsaldeja un nosūca no tā šķidrums. Pēc divkārtējas parkristalizēšanas spirtā bromīds kusa pie 71°.

Broma noteikšana pēc *Carius'a*: I. 0,1571 g vielas deva 0,2026 g AgBr; II. 0,1598 g vielas deva 0,2056 g AgBr.

	Atrasts:		Aprēķināts priekš $C_{10}H_{12}Br_2$ :
	I.	II.	
Br	54,94%	54,81%	54,77%.

No abām frakcijām pēc bromīda izsaldešanas un nosūkšanas pāri palikušos filtrātus savienoja, pēc kam nodestilēja vakuumā to, kas vārijās līdz 102° (17 mm), pārdestilēja vēl vienreiz vakuumā un pēc tam zem parastā spiediena (755 mm) virs nātrija, pie kam ogļūdeņradis pārgāja pie 180°. — Iegūts vielas 2,5 gr..

<sup>92)</sup> Salīdz.: L. Bary, Centr. 1923 III, 124; E. Burcker, A. Ch. (5) 26, 467 (1882); Popov, Ber. 6, 560 (1773).

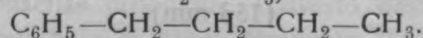
*Analize, sadedzinot ar vaļa oksidu un svina chrōmātu.*

- I. 0,1482 g vielas deva 0,4855 g CO<sub>2</sub> un 0,1431 g H<sub>2</sub>O;  
 II. 0,1636 g vielas deva 0,5364 g CO<sub>2</sub> un 0,1552 g H<sub>2</sub>O.

Atrasts: Aprēķināts priekš C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>:

	I.	II.	
C	89,35%	89,42%	89,48%
H	10,73%	10,51%	10,52%

Spriežot pēc analīžu rezultātiem, kā arī pēc iegūtā dibromida kušanas temperatūras un pēc šķidrā ogļūdeņraža viršanas temperatūras, abas izpētītās frakcijas saturēja α-fenil-butilenu (1<sup>1</sup>-butenil-benzolu)<sup>93</sup>), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—CH=CH—CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>, un n-butil-benzolu<sup>94</sup>),



### 3. Frakcija ar v. t. 178—179° (13 mm).

Šī frakcija, spriežot pēc viršanas temperatūras, sastāvēja no atsevišķa ogļūdeņraža. Tās izpētīšana deva šādus rezultātus.

a) Ogļūdeņraža sastāvs un īpašības.

α) *Analize, sadedzinot ar vaļa oksidu un svina chrōmātu.*

- I. 0,1856 g vielas deva 0,6122 g CO<sub>2</sub> un 0,1634 g H<sub>2</sub>O;  
 II. 0,1740 g vielas deva 0,5612 g CO<sub>2</sub> un 0,1525 g H<sub>2</sub>O.

Atrasts: Aprēķināts priekš C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>:

	I.	II.	
C	89,97%	90,03%	90,16%
H	9,77%	9,71%	9,94%

β) *Molekulārā svāra (M) noteikšana benzolā pēc krioskopiskās metodes.*

I. Vielas svārs 0,1527 g, benzola 13,43 g; depresija 0°.235.  
 Atrastais M = 242,27.

II. Vielas svārs 0,3479 g, benzola 13,43 g; depresija 0°.513.  
 Atrastais M = 252,86.

Priekš C<sub>20</sub>H<sub>26</sub> aprēķinātais M = 266,20.

<sup>93</sup>) Salīdz.: Perkin, Jahr. 1877, 382; Journ. Chem. Soc. 35, 140 (1879); B. Radziszewskii, Ber. 9, 261 (1876).

<sup>94</sup>) Salīdz.: A. Klages, Ber. 37, 2312 (1904); Radziszewski, Ber. 9, 261 (1876); Balbino, Ber. 10, 296 (1877); J. v. Braun, H. Deutsch, Ber. 45, 2181 (1912); E. Clemmensen, Ber. 46, 1839, 1840 (1913).



γ) *Specifiskā svara (blīvuma) noteikšana pie 0° un 20°:*

I. Ogļūdeņraža svars pie 0° 3,2144 g; ūdens svars pie 0° 3,3488 g;  $D_4^0 = 0,9596$ .

II. Ogļūdeņraža svars pie 20° 3,1675 g; ūdens svars pie 20° 3,3452;  $D_4^{20} = 0,9452$ .

δ) *Refrakcijas ekvivalenta (MR) noteikšana pie 20°.*

Atrastais  $n_D^{20} = 1,53663$ . Pēc Lorentz'a un Lorenz'a formulas atrastais  $MR = 87,90$ ; priekš  $C_{20}H_{26}$  ar divām fenilgrupām aprēķinātais  $MR = 87,59$ .

Vēl tika noteikta ogļūdeņraža šķīstamība alkoholā<sup>95</sup>).

b) *Ogļūdeņraža struktūra.*

Lai pierādītu šķidrā ogļūdeņraža struktūru, to oksidēja ar kalija bichrōmātu sērskābes un ūdens klātbūtnē.

α) *Vielas oksidēšana.*

Uz 4 g ogļūdeņraža ņēma 22 g samalta bichrōmata, 28 g tīras sērskābes un 22 cm<sup>3</sup> ūdens. Reakciju izveda tanī pašā aparātā, kurā oksidēja kristallisko ogļūdeņradi<sup>96</sup>), lietojot vienādus paņēmienus. Tāpat oksidācijas produkta izdalīšanai lietoja vienādus paņēmienus, pēc kam tas pārdestilējās vakuumā pie apm. 110°<sup>97</sup>) (13 mm), bet daļa no tā palika destilācijas kolbā. Pārdestilētā viela svēra 0,7 g un intensīvi smaržoja pēc butirolfenona.

β) *Oksidācijas produkta semikarbazons.*

Kad oksidācijas produktu (0,7 g) enerģiski kratīja ar 2 mol. sālsskābā semikarbazīda un 2 mol. kalija acētāta ūdens šķīdumā, kuņam piepilināja nedaudz spirta, tad pēc kāda laika izdalījās semikarbazons, kuņu nosūca un uz sūcamā filtra izmazgāja ar ūdeni. Pēc vienreizējas pārkristalizēšanas spirtā tas kusa pie 188—189°, pa daļai sadaloties.

<sup>95</sup>) Skat. 199.—200. l. pp.

<sup>96</sup>) Skat. 191.—192. l. pp.

<sup>97</sup>) Pie nelielā vielas kvantuma precīzi noteikt viršanas temperāturu nebija iespējams.

No n-propil-fenil-karbinola iegūta butirofenona semikarbazons kusa tai pašā temperatūrā, pa daļai sadaloties<sup>98</sup>). Šī semikarbazona piejaukums pirmajam neizsauca kušanas temperatūras depresijas.

γ) *Slāpekļa noteikšana semikarbazonā pēc Dumas'*

Vielas iesvars 0,1350 g; iegūts N<sub>2</sub> 24,6 cm<sup>3</sup> (20°; 754 mm). At. rasts: N 20,55%. Aprēķināts priekš C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O: N 20,48%.

δ) *Oksidācijas produkta identificēšana ar n-butirofenonu un oksidētā ogļūdeņraža struktūra.*

Uz iegūto rezultātu pamata varēja slēgt, ka pie šķidrā ogļūdeņraža oksidēšanas bija izveidojies n-butirofenons<sup>99</sup>), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, un ka tāpēc šis ogļūdeņradis ir sim. di-n-propil-di-fenil-etans, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)CH-CH(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

4. *Frakcijas ar v. t. 179—182° (13 mm) un 182—203° (13 mm).*

Šīs frakcijas vairākas reizes pārdestilēja zem parastā spiediena (770 mm), pie kam ieguva frakcijas: 1) līdz 321° dažus pilienus, 2) 321—322°, 3) 322—324° un 4) 324—335°. Temperatūras destilācijas laikā nepārtraukti kāpa; tāpēc neviena no šīm frakcijām nesaturēja viena vienīga ķīmiska indivīda. Turpināt destilēšanu ar frakciju nelielām masām nebij iespējams.

Lai redzētu, vai šīs frakcijas nesatur sim. di-n-propil-di-fenil-etana strukturālos isomērus, tās analizēja.

Analīze, sadedzinot ar vara oksīdu un svina  
chrōmātu.

α) *Frakcija ar v. t. 321—322° (770 mm).*

0,1503 g vielas deva 0,4955 g CO<sub>2</sub> un 0,1341 g H<sub>2</sub>O. Atrasts: C 89,91%; H 9,91%.

β) *Frakcija ar v. t. 322—324° (770 mm).*

0,1539 g vielas deva 0,5090 g CO<sub>2</sub> un 0,1359 g H<sub>2</sub>O. Atrasts: C 89,94%, H 9,99%.

γ) *Frakcija ar v. t. 324—355° (770 mm).*

0,1556 g vielas deva 0,5138 g CO<sub>2</sub> un 0,1381 g H<sub>2</sub>O. Atrasts: C 90,01%, H 9,86%.

Aprēķināts priekš C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>: C 90,16%, H 9,84%.

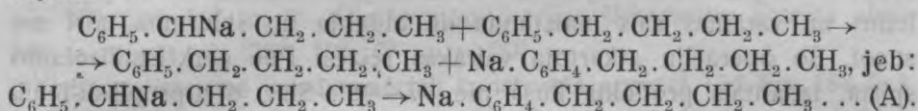
<sup>98</sup>) Skat. 192. l. p.

<sup>99</sup>) Skat. literatūru 193. l. p.

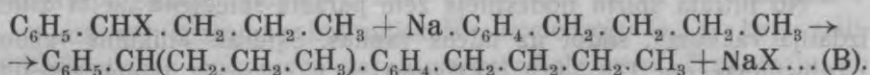
Pamatojoties uz analīžu rezultātiem, varēja slegt, ka attiecīgas frakcijas satur divus vai vairākus sim. di-n-propil-di-fenil-etana struktūrālos isomerus.

Tā kā natrijam iedarbojoties uz 1<sup>1</sup>-chlōr(brom)-n-butil-benzolu, veidojas kā starpprodukts natrijorganiskais savienojums  $C_6H_5 \cdot CH(Na) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ , tad minēto struktūrisomeru veidošanās izskaidrojama šādi<sup>100</sup>.

Butil-benzols, kas rodas starp citu, natrijam iedarbojoties uz chlōridu(bromīdu)<sup>101</sup>, reaģē ar natrijorganisko savienojumu pēc nolidzinājuma:



Pēc (A) izveidojies natrijorganiskais savienojums ar natriju benzolgredzenā o-, p-, vai m-stāvoklī reaģē ar izejas chlōridu (bromīdu), pie kam dod attiecīgo sim. di-n-propil-di-fenil-etana struktūrālo isomeru:



### C. SIM. DI-n-PROPIL-DI-FENIL-ETANA VEIDOŠANĀS DIVĀS STEREOISOMERĀS MODIFIKĀCIJĀS PIE BROMA RESP. CHLORA ATŅEMŠANAS NO 1<sup>1</sup>-BROM(CHLOR)-n-BUTIL-BENZOLA AR NATRIJU.

Tā kā tika pierādīts, ka kristalliskam ogļūdeņradim un šķīdram ar v. t. 178—179° (13 mm) ir neviēn sastāvs, bet arī struktūra viēnāda, tad bija jāslēdz, ka tie ir divi teorijā iespējamie sim. di-n-propil-di-fenil-etana telpiskie isomeri: d,l- un meso-forma.

Šo divu modifikāciju veidošanos, natrijam iedarbojoties uz 1<sup>1</sup>-chlōr (brom)-n-butil-benzolu,  $C_6H_5 \cdot CHX \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ , paredz arī teorija<sup>102</sup>, jo minētais chlōrīds(bromīds) satur vienu asim. C-atomu un, kā mākslīgi iegūts produkts, ir d,l-forma.

Varēja sagaidīt, ka šķīdro modifikāciju, līdzīgi sim. di-metil- un di-etil-di-fenil-etana šķīdram modifikācijai<sup>103</sup>, attiecīgos nosacījumos izdosies pārvest cietā un otrādi, kāpēc tika izvesti sekoši eksperimenti.

<sup>100</sup>) Skat. 158. l. p.

<sup>101</sup>) Skat. 194. l. p.

<sup>102</sup>) Skat. 152.—153. l. pp.

<sup>103</sup>) Skat.: Журн. Русск. Хим. Общ. 44, 1190 (1912); 47, 149 (1915).

#### D. ŠĶIDRĀ DI-n-PROPIL-DI-FENIL-ETANA PĀRVEŠANA CIETĀ UN OTRĀDI.

Mēģinājums 1. 5 g šķidrā ogļūdeņraža ar 0,06 g joda sildīja 8 stundas pie 250—260° un vēl 2 stundas pie ca. 300° aizlodētā stikla caurulē. Pēc atdzišanas šķidrums, ko jods bij nokrāsojis sarkanā krāsā, pa daļai sakristalizējās.

Produktu izšķīdināja spirtā, sildot uz ūdens vannas ar atpakaļdzesētāju, atkrāsoja ar nelielu kvantumu natrija sulfīta un šķidrums nolēja no nogulsnes. No pēdējā pie atdzišanas izdalījās kristalliska viela, no kuņas nosūca šķidrums. Cietās vielas atliekas izsaldeja malta ledus un varamās sāls maisījumā un atdalīja no šķidruma, atri nosūcot. Šo operāciju atkārtoja vairākas reizes. Pēc pārkristalizēšanas spirtā, izdalītais produkts kusa pie 97—98°. Sim. di-n-propil-di-fenil-etana cietās modifikācijas piemaisījums neizsauca tā kušanas temperatūras depresijas, no kā varēja slēgt par abu ogļūdeņražu identitāti. Cietā ogļūdeņraža ieguva pēc pārkristalizēšanas no spirta 2,1 g.

No filtrāta spirtu nodestilēja zem parastā spiediena un tā atliekas izdalīja vakuumā, sildot uz ūdens vannas. Šķidrums atlikums vakuumā pārdestilējās pie 178—179° (13 mm), t. i. tai pašā temperatūrā, pie kādas destilējās sim. di-n-propil-di-fenil-etana šķidrā modifikācija. Pārdestilētais produkts svēra 2,4 g.

Mēģinājums 2. 5 g cietā ogļūdeņraža sildīja ar 0,05 g joda pie 250—260° astoņas stundas un vēl divas stundas pie ca. 300° aizlodētā stikla caurulē. Pie atdzišanas joda sarkanā krāsā nokrāsotais produkts pa daļai sakristalizējās.

Kristalliskās vielas atdalīšanai no šķidrās, kadā tā pie sildīšanas ar katalizatoru pa daļai bija pārgājusi, tāpat abu vielu tīrīšanai un identificēšanai ar sim. di-propil-di-fenil-etana modifikācijām lietoja tos pašus paņēmienus, kādus iepriekšējā mēģinājumā. Tika izdalīts kristalliskā ogļūdeņraža ar k. t. 97—98° 2,5 g un šķidrā ar v. t. 178—179° (13 mm) 2,3 g.

#### E. SIM. DI-n-PROPIL-DI-FENIL-ETANA ŠĶIDRĀS UN CIETĀS MODIFIKĀCIJAS KONFIGURĀCIJAS NOTEIKŠANA.

Abu modifikāciju konfigurāciju noteica pēc fiziko-ķīmiskās analīzes metodes, kuņas pamati apskatīti vispārīgā daļā<sup>104</sup>). Tā kā šī metode pastāv attiecīgo modifikāciju šķīstamības noteikšanā un to diagrammu

<sup>104</sup>) Skat. 160.—167. l. pp.



salīdzināšanā, kuņas grafiski tēlo šķīstamības atkarību no temperatūras, tad vispirms tika noteikta sim. di-n-propil-di-fenil-etana abu modifikāciju šķīstamība.

a) Šķidrās un cietās modifikācijas šķīstamība absolūtā un 90%-īgā alkoholā.

Tā kā šķidrās modifikācijas šķīstamības noteikšanai parastā temperatūrā un arī pie 0° absol. alkohols kā šķīdinātājs nederēja, jo minētās temperatūrās tas sajūk ar šo ogļūdeņradi visās proporcijās, tad kā šķīdinātāju lietoja 90%-īgu alkoholu. Šķīstamība tika noteikta pie 30°, 20°, 10° un 0°. Cietās modifikācijas šķīstamību noteica absolūtā alkoholā pie 20°, 10°, 0° un —20°.

Eksperimentus izveda speciāli konstruētā aparātā (14. fig., 188. lp.). Tas sastāvēja no stikla rezervuāra A ar pieslipētu atpakaļdzesētāju B un atzarojumu C, pa kuņu varēja ievadīt šķidro ogļūdeņradi no pipetes vai cieto no stikla caurulītes rezervuārā A; no piltuves D, no kuņas piegādāja šķīdinātāju caur atzarojumu E, un no maisiklas F (zīmējumā vēl redzams „hidrauliskais“ noslēdzējs G, ar kuņa palīdzību vajadzības gadījumos var aizsargāt vielu resp. šķīdinātāju no gaisa valguma eksperimenta laikā).

Mēģinājums iesakās ar to, ka rezervuārā A maisīja šķīdinātāju ar ogļūdeņradi, kuņu piedeva pēc vajadzības, temperatūrā, augstākā par šķīstamības noteikšanas temperatūru. To turpināja tik ilgi, kamēr šķīdums netika tādā mērā piesātināts ar ogļūdeņradi, lai pie atdzišanas līdz šķīstamības noteikšanas temperatūrai tas kļūtu pārsātināts, kas prasīja nedaudz laika. Pēc tam ļāva termostata temperatūrai noslidēt līdz vajadzīgai normai un to uzturēja konstantu, pie kam turpināja maisīt tikmēr, kamēr no pārsātinātā šķīduma nebija izdalījies liekais ogļūdeņradis, kas prasīja  $\frac{3}{4}$  stundas laika. Pēc tam rezervuāru A ar piesātināto šķīdumu atdalīja no pārējā aparāta, noslēdza ar korķiem un turpināja turēt termostatā tai pašā temperatūrā tik ilgi, kamēr šķidrā ūdeņraža gadījumā abas savstarpēji piesātinātās kārtas nebija pilnīgi atdalījušās viena no otras, bet cietā ogļūdeņraža gadījumā tā kristalli pilnīgi nogulsējušies. Pēc tam lielāko daļu piesātinātā šķīduma (šķidrā ogļūdeņraža gadījumā augšējo šķīduma kārtu) ar saspīestu gaisu izspīdēja nosvērtā traukā caur filtru (vati) H pa cauruli J. Pēc šķīduma nosvēršanas šķīdinātāju nodestīlēja ar deflegmatoru, tā atliekas izdzina vakuumā un pāri palikušo vielu, pēc iztūrešanas vakuumā virs fosfora anhidrida līdz pastāvīgam svaram, nosvēra. Šķī-

dinātāja svaru noteica pēc diferences. Iegūtos rezultātus pārreķināja uz 100 svara daļām šķīdinātāja. Attiecīgo eksperimentu skaitliskie dati sakopoti 12. un 13. tabulā<sup>105)</sup>.

12. tabula.

Eksperimenta Nr.	Sim. di-n-propil-di-fenil-etana modifikācija.	Temperatūra	Absolūtā alkohola svars gramos	Vielas svars gramos	Ogļūdeņraža šķīstamība uz 100 sv. daļām absol. alkohola
	Šķidrā	-20	2,9468	2,7644	93.81
1.	Cietā	-20	3,1712	0,0085	0,26
2.	"	0	4,8836	0,0242	0,49
3.	"	10	6,9316	0,0510	0,73
4.	"	20	6,1941	0,0857	1,38

13. tabula.

Eksperimenta Nr.	Sim. di-n-propil-di-fenil-etana modifikācija.	Temperatūra	90%īgā alkohola svars gramos	Vielas svars gramos	Ogļūdeņraža šķīstamība uz 100 sv. d. 90%īgā alkohola
1.	Šķidrā	30	5,3409	0,9168	17,16
2.	"	20	5,5301	0,7750	14,54
3.	"	10	5,6510	0,6866	12,15
4.	"	0	6,6797	0,6516	9,75

b) Šķidrās un cietās modifikācijas konfigurācija.

Šķīstamības diagrammas, kādas ieguva uz 12. un 13. tabulas ievietoto skaitļu pamata un kuŗas grafiski tēlo vienas un otras modifikācijas šķīstamības atkarību no temperatūras, atrodamas vispārīgā daļā<sup>106)</sup>, no kuŗām redzams, ka šķidrās modifikācijas šķīstamības atkarību no temperatūras izteic taisne, bet kristalliskās — likne. Uz tā pamata varēja slēgt, ka šķidrā modifikācija ir d,l- (resp. r-), bet cietā — meso-forma.

Jautājums, vai ir iespējama racemija šķidrā stāvoklī, apskatīts vispārīgā daļā<sup>107)</sup>.

<sup>105)</sup> Skat. arī 180. l. p.

<sup>106)</sup> Skat. fig. 2 un 3 (165. l. p.).

<sup>107)</sup> Skat. 165. l. p.

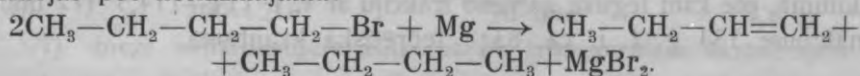
## II. Par sim. di-n-butil-di-fenil-etanu (5,6-di-fenil-dekanu) un tā stereoisomeriju.

### A. 1-CHLOR-n-AMIL-BENZOLA IEGUŠANA.

#### a) n-Butil-fenil-karbinola sinteze.

Uz 466 g svaigi pārdestilēta bromida,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{Br}$  (v. t. 100,4—102,4°; 757 mm) tika izlietots 83 g magnija skaidu. Bromīdu sajauca ar 1 tilpumu absol. ētēra, bet otru tilpumu ētēra uzlēja magnija skaidām reakcijas kolbā<sup>108</sup>).

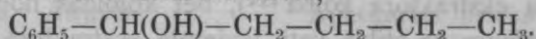
Magniju ar ētēru atdzesēja līdz 0° ledus ūdenī, pēc kam pilināja bromīda šķīdumu, enerģiski maisot un dzesējot reakcijas masu. Pie neuzmanīgākas reakcijas vešanas izdalījās gāze, kuŗu pa daļai absorbēja sērskābe; domājams, tā sastāvēja no butilēna un butāna, kas veidojās pēc nolīdzinājuma:



Pēc bromīda šķīduma piepilināšanas, kas ilga 4,5 stundas, reakcijas masu vēl maisīja pusotras stundas istabas temperatūrā.

Nākamā dienā magnijorganisko savienojumu<sup>109</sup> atdzesēja malta ledus un vāramās sāls maisījumā un piepilināja tam 255 g (ca. 70% teorēt. kvantuma) svaigi pārdestilēta benzaldehīda (v. t. 178—179°; 748 mm) šķīduma absolūtā ētērā (2. tilp.), enerģiski maisot un dzesējot reakcijas kolbu ar maltu ledu. Pēc tam reakcijas masu maisīja vēl divas stundas bez dzesēšanas.

Iegūto produktu uzmanīgi sadalīja ar ledus ūdeni un aprēķinātu sālskābes kvantumu dzesējot un kratot, ētēra kārtu atdalīja, izžāvēja ar šakausētu potašu un ētēru nodestilēja. Pēc divkārtejas pārdestilēšanas vakuumā ieguva galveno frakciju ar v. t. 136—137° (20 mm), kas sastāvēja no n-butil-fenil-karbinola,



Iznākums: 356 g.

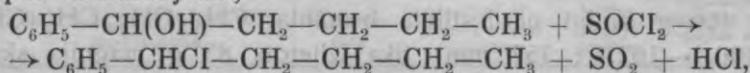
#### b) n-Butil-fenil-karbinola chlōrēšana.

200 g iegūtā karbinola atdzesēja ar ledus ūdeni apaļkolbā, savienotā ar apm. 80 cm gaŗu un 1,5 cm plaŗu stikla cauruli, pēc kam

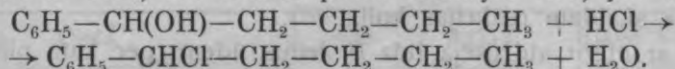
<sup>108</sup>) Aparātu, kuŗā veda reakciju, skat. 186. l. p. (12. fig.).

<sup>109</sup>) Še veidojās divi organomagnijsavienojumi:  $\text{Mg}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3)\text{Br}$  un  $\text{Mg}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$ ; skat.: W. Schlenk, W. Schlenk jun., Ber. 62, 922 (1929).

caur stikla cauruli pakāpeniski pielēja 90 g tionilchlōrida, turpinot dzesēšanu un kratot. Nākamā dienā, pēc ūdens kārtas atdalīšanas, pielēja vēl apm. 50 g tionilchlōrida, bet, kā šķiet, tas vairs nereaģēja. Domājams, ka butil-fenil-karbinols reaģē pie 0° nevien ar tionilchlōridu pēc nolidzinājuma,



bet arī ar HCl, kas izdalās pirmā reakcijas fazē, pēc nolidzinājuma:



Reakcijas produktu apstrādāja ar aukstu vāramās sāls šķīdumu ūdenī, neutralizējot ar nedaudz sodas šķīduma. Chlōrida kārtu atdalīja, izžāvēja ar granulētu kalcija chlōridu un trīs reizes pārdestilēja vakuumā, pie kam ieguva galveno frakciju ar v. t. 114—114,5° (12 mm). Iznākums: 184 g, t. i. ca. 83% teoretiskā kvantuma.

#### B. NATRIJA IEDARBĪBA UZ 1<sup>1</sup>-CHLOR-*n*-AMIL-BENZOLU.

Uz absol. ēterā izšķīdinātu chlōridu istabas temperatūrā un tāpat pie sildīšanas natrijs iedarbojās ļoti lēni. Tāpēc reakciju izveda, kratot chlōrida šķīdumu absol. ēterā ar natriju<sup>110</sup>).

160 g 1<sup>1</sup>-chlōr-amil-benzola sajauca ar trim tilpumiem absol. ētera pusotra litra pudelē, iepreseja 30 g natrija tievas drāts veidā (teorēt. kvantums 22,22 g), noslēdza pudeli, ievietoja gulus koka vannā un nostiprināja, apkāra ar maltu ledu un kratīja 16 stundas. Jau pēc pirmām 10 minūtēm šķidrums kļuva tumši duļķains. Lai reakciju novestu līdz galam, pudeli vēl kratīja 34 stundas istabas temperatūrā.

Ēteru ar tanī izšķīdināto produktu nofiltrēja caur stikla vati speciāli konstruēta ekstraktora kolbā<sup>111</sup>), bet koloidās nogulsnes un natrija atliekas sajauca ar stikla vati, ievietoja ekstraktorā un ekstrahēja ar to pašu ēteru, kuņā izveda reakciju. Produktu šķīdumu ēterā apstrādāja ar nedaudz ūdens, nodalīja no ūdens kārtas, izžāvēja ar granulētu kalcija chlōridu un nodestilēja ēteru.

No šķidrā atlikuma pie stāvēšanas izkristalizējās viela, no kuņas nosūca šķīdros produktus, pēc kam no pēdējiem vēl izsaldēja cietās vielas atliekas un no tām nosūca šķīdros produktus. Kristallisko ogļ-

<sup>110</sup>) Skat.: 155.—157. l. pp.

<sup>111</sup>) Skat. 188. l. p.



ūdeņradi pārkristalizēja no 95-gradīga spirta, kurā tas istabas temperatūrā šķīst grūti, atliekas izsaldeja no atsaiņa, pēc kam no pēdeja nodestilēja spirtu un šķidro atlikumu pievienoja galvenai šķidro produktu masai. — Cietā ogļūdeņraža iznākums: 39,6 gr.

Pēc šķidro produktu septiņreizējas pārdestilēšanas vakuumā un pēc tam pa daļai zem parastā, pa daļai zem pazeminātā spiediena, ieguva frakcijas:

	Temperatūra.	Spiediens.	Frakciju svars.
1)	203—207°	752 mm	5,3 g
2)	207—210°	752 mm	3,1 g
3)	līdz 185°	10 mm	1,4 g
4)	185—187°	10 mm	47,7 g
5)	187—190°	10 mm	1,8 g
6)	190—210°	10 mm	7,8 g

7) biezs nepārdestilēts atlikums no trim pirmām destilācijām.

Iegūtie produkti tika izpētīti.

### 1. Kristalliskais ogļūdeņradis.

#### a) Vielas sastāvs un īpašības.

Pēc divkārtējas pārkristalizēšanas no 95-gradīga spirta un žāvēšanas vakuūmā virs sērskābes, šis ogļūdeņradis kusa pie 79—79,5°<sup>112)</sup>.

#### α) Analīze, sadedzinot ar vara oksīdu un svina chrōmātu.

I. 0,1721 g vielas deva 0,5653 g CO<sub>2</sub> un 0,1592 g H<sub>2</sub>O.

II. 0,1887 g vielas deva 0,6204 g CO<sub>2</sub> un 0,1737 g H<sub>2</sub>O.

Atrasts:                      Apreķināts priekš C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>:

I.                      II.

C    89,70%            89,68%            89,74%

H    10,27%            10,23%            10,26%

#### β) Molekulārā svara (*M*) noteikšana benzolā pēc krioskopiskās metodes.

I. Vielas svars 0,1794 g, benzola 14,65 g; depresija 0°.225.  
*M* = 272,1.

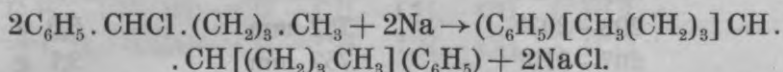
<sup>112)</sup> Uz šķīstamību attiecošos datus skat. zemāk.

II. Vielas svars 0,4544 g, benzola 14,65 g; depresija  $0^{\circ}.553$ ,  $M=286,2$ .

Priekš  $C_{22}H_{30}$  aprēķinātais  $M=294,2$ .

b) Kristalliskā ogļūdeņraža struktūra.

Normāli norisinoties reakcijai starp natriju un 1<sup>1</sup>-chlōr-n-amilbenzolu, vajadzēja izveidoties sim. di-n-butil-di-fenil-etanam pēc nolīdzinājuma:



Lai noskaidrotu, vai kristalliskam ogļūdeņradim ir šī ogļūdeņraža struktūra, to oksidēja.

*α) Vielas oksidēšana.*

Uz 4 g ogļūdeņraža ņēma 20 g kalija bichrōmāta pulveri, 27 g koncentrētas sērskābes un 20 cm<sup>3</sup> ūdens. Oksidēšanu izveda tanī pašā aparātā, kurā tika oksidēts sim. di-n-propil-di-fenil-etans, lietojot vienādus paņēmienus<sup>113</sup>). Reakcija turpinājās apm. 3,5 stundas. Tā norisinājās grūtāk kā pie sim. di-n-propil-di-fenil-etana oksidēšanas.

Destilātam piedeva potašu un reakcijas produktu vēl reiz nodestilēja ar ūdens tvaikiem, pēc kam jauno destilātu piesātināja ar vāramo sāli un ekstrahēja ar ētēru. Šķīdumu ētērā izžāvēja ar sakausētu Glaubera sāli, nodestilēja ētēru un atlikumu pārdestilēja vakuumā, pie kam tas pārgāja pie 118—119° (10 mm). Iznākums: 1,3 g.

Tā kā pie sim. di-n-butil-di-fenil-etana oksidēšanas vajadzēja izveidoties n-butil-fenil-ketonam (valerofenonam), tad salīdzināšanai ieguva šo ketonu, oksidējot daļu no agrāk sintezētā n-butil-fenil-karbinola. Šādi iegūtais ketons pārdestilējās vakuumā arī pie 118—119° (10 mm).

*β) Oksidācijas produkta semikarbazons.*

Kad 1,3 g pie oksidēšanas iegūta produkta kratija ar 2 mol. sālskābā semikarbazīda, 2 mol. kalija acētāta un 8 cm<sup>3</sup> ūdens, kuņam piepilināja ca. 2 cm<sup>3</sup> spirta, izdalījās semikarbazons. Pēc divkārtējas pārkristalizēšanas spirtā tas kusa pie 163°<sup>114</sup>). Pie tās pašas temperatūras kusa arī tā n-butil-fenil-ketona semikarbazons, kuņu ieguva

<sup>113</sup>) Skat. 191.—192. l. pp.

<sup>114</sup>) Salīdz.: Tiffeneau, J. Lévy, C. r. 183, 969—971 (1926); Centr. 1927 I, 722.

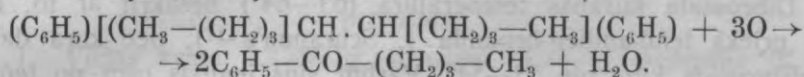
oksidejot n-butil-fenil-karbinolu, un tāpat abu semikarbazonu maisījums.

γ) *Slāpekļa noteikšana semikarbazonā pēc Dumas'.*

0,1750 g vielas deva 29,6 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (756,5 mm; 20°). Atrasts: N 19,16%. Aprēķināts priekš C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O: N 19,18%.

δ) *Oksidācijas produkta identificēšana ar valerofenonu un oksidētā ogļūdeņraža struktūra.*

No iegūtiem rezultātiem izrietēja, ka oksidētais ogļūdeņradis pēc savas struktūras ir sim. di-n-butil-di-fenil-etans, kuŗa etanoglekļu saitei pārtrūkstot bija izveidojies n-butil-fenil-ketons<sup>115</sup>):



2. Frakcijas ar v. t. 203—207° (752 mm) un 207—210° (752 mm).

Abas frakcijas sastāveja no diezgan kustīgiem šķidrumiem. Tās enerģiski pievienoja bromu, sevišķi otra, un tā tad saturēja etilenogļūdeņradi. Šīs frakcijas savienoja un apstrādāja ar bromu, dzesējot reakcijas kolbiņu ledus ūdenī. Bromu pilināja tikmēr, kamēr tas vairs neatkrāsojās. No iegūtā produkta nodestilēja to, kas vakuumā vārījās līdz 120° (13 mm), pēc kam nodestileto šķidrumu vēl divas reizes pārdestilēja zem parastā spiediena (752 mm), pēdējo reizi virs metāliskā natrija, pie kam tas pārgāja pie 201°. — Iegūts vielas: 3,5 g.

Atlikums no destilēšanas vakuumā (dibromids) pie atdzišanas sakristalizējās. Pēc divreizējas pārkristalizēšanas no etilspirta un žāvēšanas vakuumā virs granulētā kalcija chlōrida šī viela kusa pie 63—64°.

α) *Ogļūdeņraža ar v. t. 201° (752 mm.) analīze, sadedzinot ar vara oksīdu un svina chrōmātu.*

I. 0,1126 g vielas deva 0,1126 g H<sub>2</sub>O un 0,3686 g CO<sub>2</sub>.

II. 0,1366 g vielas deva 0,1330 g H<sub>2</sub>O un 0,4470 g CO<sub>2</sub>.

Atrasts: Aprēķināts priekš C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>:

	I.	II.	
C	89,27%	89,24%	89,11%
H	11,11%	10,88%	10,89%

<sup>115</sup>) Salīdz.: W. H. Perkin (jun.), A. Calman, Journ. Chem. Soc. 49, 161 (1886).

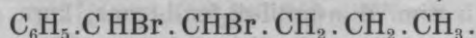
Spriežot pēc analīzes rezultātiem un viršanas temperatūras (201°), izdalītais ogļūdeņradis bija *n*-amil-benzols<sup>116)</sup>.

β) *Broma noteikšana dibromidā (k. t. 63—64°) pēc Carius'a:*

I. 0,1688 g vielas deva 0,2069 g AgBr. — II. 0,1660 g vielas deva 0,2059 g AgBr.

	Atrasts:		Aprēķināts priekš C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> Br:
	I.	II.	
Br	52,21%	52,08%	52,24%

Iegūtie rezultāti atbilst fenil-amilen-bromidam,



Dibromida kušanas temperatūra (63—64°) nesakrīt ar to, kādu dod priekš fenil-amilen-bromida J. Schramm's<sup>117)</sup>, pēc kuŗa datiem šis dibromids kūst pie 53—54°. Varbūt viņš ieguvis otru no teorijas paredzamo *d,l*-formu resp. *r*-savienojumu<sup>118)</sup>, bet varbūt pielaiста eksperimentāla kļūda.

Tā tad frakcijas ar v. t. 203—207° un 207—210° (752 mm) sastāvēja no amilbenzola un fenil-amilena maisījumiem.

### 3. Frakcijas ar v. t. līdz 185° (10 mm) un 185—187° 10 (mm).

Šīs abas frakcijas atbrivoja no kristalliskā ogļūdeņraža atliekam, katru atsevišķi izšķīdinot absolūtā alkoholā un ilgāku laiku saldējot malta ledus un vārāmās sāls maisījumā.

Izdalījušos kristallisko vielu atdalīja no šķidrums, ātri nosūcot. Minētās operācijas atkātoja tikmēr, kamēr vairs neizdalījās kristalliskais ogļūdeņradis, pēc kam spirtu nodestilēja un atlikumu divas reizes pārdestilēja vakuumā (otru reizi virs metaliskā nātrija), pie kam ieguva frakcijas:

	Viršanas temp.	Spiediens.	Frakciju svars.
a)	līdz 183°	10 mm	daži pilieni
b)	183—184°	10 mm	34,8 g
c)	184—185°	10 mm	4,8 g

Frakcija ar v. t. 184—185° (10 mm) acīm redzot sastāvēja galvenā kārtā no tā paša ogļūdeņraža, no kāda galvenā frakcija ar v. t. 183—184° (10 mm), ar nelielu augstāk vērdoša ogļūdeņraža piemaisījumu.

<sup>116)</sup> Salīdz.: J. Schramm, Lieb. Ann. 218, 389 (1883).

<sup>117)</sup> Lieb. Ann. 218, 392 (1883).

<sup>118)</sup> Salīdz. ar 218.—220. l. pp.



a) Ogļūdeņraža ar v. t. 183—184° (10 mm) sastāvs un īpašības.

α) *Analīze, sadedzinot ar vara oksīdu un svina chrēmātu:*

I. 0,2022 g vielas deva 0,6651 g CO<sub>2</sub> un 0,1869 g H<sub>2</sub>O.

II. 0,1744 g vielas deva 0,5733 g CO<sub>2</sub> un 0,1600 g H<sub>2</sub>O.

Atrasts: Aprēķināts priekš C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>:

	I.	II.	
C	89,70%	89,66%	89,74%
H	10,21%	10,19%	10,26%

β) *Nolekulārā svara (M) noteikšana benzolā pēc krioskopiskās metodes:*

I. Vielas svars 0,3368 g, benzola 14,28 g; depresija 0°.431.  
Atrastais  $M = 273,3$ .

II. Vielas svars 0,5638 g, benzola 14,28 g; depresija 0°.714.  
Atrastais  $M = 276,4$ .

Priekš C<sub>22</sub>H<sub>30</sub> aprēķinātais  $M = 294,2$ .

Tā tad šķidrās ogļūdeņradis ar v. t. 183—184° (10 mm) bija isomers ar kristallisko.

γ) *Specifiskā svara (blīvuma) noteikšana pie 0° un 20°:*

I. Ogļūdeņraža svars pie 0° 3,1785 g; ūdens svars pie 0° 3,3488 g;  $D_4^0 = 0,9490$ .

II. Ogļūdeņraža svars pie 20° 3,1290 g; ūdens svars pie 20° 3,3452 g;  $D_4^{20} = 0,9337$ .

δ) *Refrakcijas ekvivalenta (MR) noteikšana pie 20°:*

$n_D^{20} = 1,52857$ . Pēc Lorenz'a un Lorentz'a formulas atrastais  $MR = 97,12$ ; priekš C<sub>22</sub>H<sub>30</sub> ar divām fenilgrupām aprēķinātais  $MR = 96,80$ .

Uz tā paša ogļūdeņraža šķīstamību alkoholā attiecošies eksperimentālie dati sniegti zemāk.

Lai pierādītu šķidrās ogļūdeņraža struktūru, to oksidēja.

## b) Šķidrā ogļūdeņraža struktūra.

α) *Vielas oksidēšana.*

Oksidēšanu izveda ar kalija bichrōmātu sērskābes un nedaudz ūdens klātbūtnē, ieturot nosacījumus, vienādus ar tiem, kādos tika oksidēts šī ogļūdeņraža kristalliskais isomers<sup>119</sup>), pie kam uz 3 g ogļūdeņraža ņēma 15 g kalija bichrōmāta pulveri, 20,3 g sērskābes un 15 cm<sup>3</sup> ūdens. Arī reakcijas produktu apstrādāja līdzīgi kristalliskā ogļūdeņraža oksidācijas produktam.

Pie oksidēšanas iegūtā viela smaržoja pēc valerofenona un pārdestilējās pie apm. 120° (11 mm)<sup>120</sup>).

β) *Oksidācijas produkta semikarbazons.*

Kad iegūto produktu ilgāku laiku kratīja ar 2 mol. sālskābā semikarbazīdu un 2 mol. kalija acētāta ūdens šķīdumā, kam piepilināja nedaudz spirta, izdalījās bieza viela, kas pie ilgākas stāvēšanas sakristalizējās. Pēc divkārtējas pārkristalizēšanas no spirta un žāvēšanas vakuumā virs granulētā kalcija hlōrīda tā kusa pie 162—163°, t. i. temperatūrā, kādā kūst butil-fenil-ketona (valerofenona) semikarbazons<sup>121</sup>). Kad iegūtam produktam piejauca tā butil-fenil-ketona semikarbazonu, kuŗu ieguva oksidējot butil-fenil-karbinolu<sup>122</sup>), kušanas temperatūra nemainījās.

γ) *Slāpekļa noteikšana semikarbazonā pēc Dumas'.*

Vielas iesvars 0,1779 g; iegūts 29,6 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (758 mm; 18°). At-rasts: N 19,08%. Aprēķināts priekš C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O: N 19,18%.

δ) *Oksidācijas produkta identificēšana ar n-butil-fenil-ketonu (valerofenonu) un oksidētā ogļūdeņraža struktūra.*

No iegūtiem rezultātiem varēja slegt, ka no šķidrā ogļūdeņraža (v. t. 183—184°; 10 mm) iegūtais ketons ir valerofenons un ka tāpēc šis ogļūdeņradis, tāpat kā cietais (k. t. 79—79,5°), pēc savas struktūras ir sim. di-n-butil-di-fenil-etans.

<sup>119</sup>) Skat. augstāk.

<sup>120</sup>) Pie nelielā vielas daudzuma precīzi noteikt vārišanās temperatūru nebija iespējams.

<sup>121</sup>) Literatūru skat. augstāk.

<sup>122</sup>) Skat. augstāk.

## 4. Frakcijas ar v. t. 187—190° (10 mm) un 190—210° (10 mm).

Pēc cietā sim. di-n-butil-di-fenil-etana atlieku izsaldešanas, abas frakcijas vēl reiz pārdestilēja vakuumā (11 mm): 1) 187—194° (0,7 g) un 2) 210—220° (7 g).

*Analīze, sadedzinot ar vara oksīdu un svina hromātu:*

## a) Frakcija ar v. t. 187—194° (11 mm).

- I. 0,1533 g vielas deva: 0,1416 g H<sub>2</sub>O un 0,5046 g CO<sub>2</sub>.  
 II. 0,1702 g vielas deva: 0,1562 g H<sub>2</sub>O un 0,5599 g CO<sub>2</sub>.

Atrasts:                      Aprēķināts priekš C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>:

	I.	II.	
C	89,76%	89,72%	89,74%
H	10,24%	10,19%	10,26%

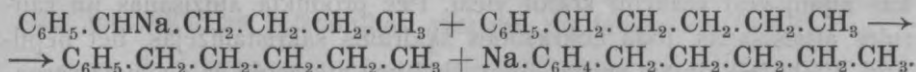
## β) Frakcija ar v. t. 210—220° (11 mm).

- I. 0,1540 g vielas deva: 0,1392 g H<sub>2</sub>O un 0,5063 g CO<sub>2</sub>.  
 II. 0,1513 g vielas deva: 0,1402 g H<sub>2</sub>O un 0,4976 g CO<sub>2</sub>.

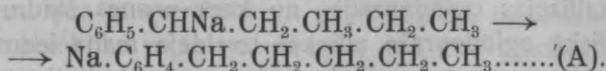
Atrasts:                      Aprēķināts priekš C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>:

	I.	II.	
C	89,67%	89,70%	89,74%
H	10,01%	10,29%	10,26%

Spriežot pēc abu frakciju izstieptām viršanas temperatūrām un elementāranalīzes rezultātiem, tās sastāvēja no sim. di-n-butil-di-fenil-etana strukturālo isomeru maisījumiem<sup>123)</sup>. Šo strukturisomeru veidošanos var izskaidrot ar to, ka n-amil-benzols, kas reizē ar α-fenil-amilenu veidojas, natrijam iedarbojoties uz 1<sup>1</sup>-chlōr-n-amil-benzolu<sup>124)</sup>, pa daļai reaģē ar natrijorganisko savienojumu C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CHNa.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub> pēc nolīdzinājuma<sup>125)</sup>:



Tā tad gala rezultāta nōrisinās reakcija:

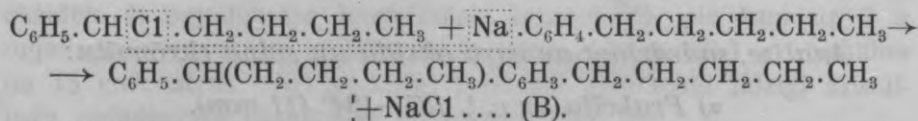


<sup>123)</sup> Salīdz. ar analogiskiem gadījumiem 196.—197. un 222.—223. l. pp.

<sup>124)</sup> Skat. 205.—206. l. pp.

<sup>125)</sup> Salīdz. 197. l. p.

Izveidojoties natrijorganiskais savienojums, kuŗā natrijs atrodas benzolgredzenā o-, p- vai m-stāvoklī, reaģē ar 1<sup>1</sup>-chlōr-n-amil-benzolu un dod sim. di-n-butil-di-fenil-etana struktūralos isomerus pēc vispārējā nolidzinājuma:



Augstāk analizēto divu frakciju viršanas temperatūru nenoteiktība liek domāt, ka pēc nolidzinājuma (B) reizē veidojas divi vai visi trīs teorijā paredzamie struktūrisomeri.

#### C. SIM. DI-n-BUTIL-DI-FENIL-ETANA VEIDOŠANĀS DIVĀS STEREOISOMERĀS MODIFIKĀCIJĀS PIE NATRIJA IEDARBOŠANĀS UZ 1<sup>1</sup>-CHLOR-n-AMIL-BENZOLU.

No tam, ka kristalliskam un šķīdram ogļūdeņradim ar v. t. 183—184° (10 mm) bija sim. di-n-butil-di-fenil-etana struktūra, izrietēja, ka viens no tiem ir pēdēja d,l- resp. r- un otrs meso-forma.

Šo abu ogļūdeņražu veidošanos paredz arī teorija<sup>126</sup>).

#### D. ŠĶIDRĀ SIM. DI-n-BUTIL-DI-FENIL-ETANA PĀRVEŠANA CIETĀ UN OTRĀDI.

Eksperiments 1. 4 gr šķīdrā di-n-butil-di-fenil-etana sildīja ar 0,1 g joda aizlodētā stikla caurulē septiņas stundas pie 275—297° (galvenā kārtā pie 295—297°) manis konstruētā elektriskā krāsnī, kas atļauj vest reakciju kratot vielu. Pēc produkta atdzišanas un caurules attaisīšanas, joda nokrāsotais šķīdums sakristalizējās, bet nepilnīgi. Vielu izšķīdināja spirtā sildot, šķīdumu atkrāsoja ar nedaudz sēraskābā natrija un nolēja no nogulsnēm. No šķīduma spirtā pie stāvēšanas izkristalizējās ogļūdeņradis, no kuŗa nosūca šķīdumu. No filtrāta kristalliskā ogļūdeņraža atliekas izsaldeja malta ledus maisījumā ar vārāmo sāli un nosūca, pie kam šīs operācijas atkārtoja vairākas reizes. Pēc pārkristalizēšanas spirtā un žāvēšanas vakuumā virs sēr-

<sup>126</sup>) Skat. 152.—153. l. pp.



skābes izdalītais ogļūdeņradis kusa pie 79—79,5°. Tai pašā temperatūrā kusa arī tā maisījums ar sim. di-n-butil-di-fenil-etana cieto modifikāciju, no kam varēja slēgt par abu vielu identitāti. — Produkta iznākums pēc pārkristalizēšanas: 1,6 g.

No filtrāta nodestilēja spirtu zem parastā spiediena un tā atliekas izdalīja vakuumā, sildot uz ūdens vannas. Šķidrās atlikums gandrīz viss pārdestilējās pie 183—184° (10 mm), t. i. sim. di-n-butil-di-fenil-etana šķidrās modifikācijas viršanas temperatūrā. — Iegūts šķidrā ogļūdeņraža: 2,2 g.

Experiments 2. 4 g kristalliskā ogļūdeņraža sildīja ar 0,1 g joda aizlodētā stikla caurulē reizē ar šķidro modifikāciju vienādos nosacījumos.

Pēc atdzišanas un caurules attaisšanas joda nokrāsotais šķidrums pa daļai sakristalizējās.

Reakcijas produktu izšķīdināja spirtā, atkrāsoja ar natrija sulfītu, atšķīra kristallisko ogļūdeņradi no šķidrā un iztīrīja, pielietojot tos pašus paņēmienus, kādus iepriekšējā mēģinājumā. Kristalliskais ogļūdeņradis kusa pie 79—79,5°, arī pēc sim. di-n-butil-di-fenil-etana cietās modifikācijas piejaukšanas; tā tad tie bija identiski. Šķidrās ogļūdeņradis gandrīz kvantitatīvi pārdestillējās pie 183—184° (10 mm), t. i. pie šķidrā sim. di-n-butil-di-fenil-etana viršanas temperatūras, ar kuŗu viņš acīm redzot bija identisks. — Cietā ogļūdeņraža iegūts 1,5 g, šķidra — 2,1 g.

#### E. SIM. DI-N-BUTIL-DI-FENIL-ETANA ŠĶIDRĀS UN CIETĀS MODIFIKĀCIJAS KONFIGURĀCIJAS NOTEIKŠANA.

Jautājumu par to, kāda katrai ogļūdeņraža modifikācijai telpiskā konfigurācija, izšķīra nosakot abu modifikāciju šķīstamību dažādās temperatūrās un salīdzinot diagrammas, kas grafiski izteic vienas un otras modifikācijas šķīstamības atkarību no temperatūras<sup>127)</sup>.

##### a) Šķidrās un cietās modifikācijas šķīstamība absolūta un 90%-īgā alkoholā.

Tā kā parastā temperatūrā un pie 0° šķidrā modifikācija sajūk ar absolūto alkoholu visās proporcijās, tad tās šķīstamību šinī šķīdinātājā noteica tikai pie —20°. Lai iegūtu attiecīgu diagrammu, kas tēlotu šķidrā ogļūdeņraža šķīstamības atkarību no temperatūras,

<sup>127)</sup> Skat. 160.—168. l. pp.

kā šķīdinātāju lietoja 90-procentīgu alkoholu, kurā noteica šī ogļūdeņraža šķīstamību pie 30°, 20°, 10° un 0°.

Cietās ogļūdeņraža modifikācijas šķīstamību noteica absolūta alkohola pie 20°, 10°, 0° un -20°.

Attiecīgos eksperimentus izveda augstāk aprakstītā aparātā, lietojot tos pašus paņēmienus, kādus pie sim. di-n-propil-di-fenil-etana abu modifikāciju šķīstamības noteikšanas<sup>128)</sup>.

Attiecīgie eksperimentālie dati sakopoti 14. un 15. tabulā.

14. tabula.

Eksperimenta Nr.	Sim. di-n-butil-di-fenil-etana modifikācija.	Temperatūra	Absol. alkohola svars gramos	Vielas svars gramos	Vielas svara daļas uz 100 sv. daļām absol. alkohola
	Šķidrā	-20°	1,3145	0,7976	60,06
1.	Cietā	-20	3,0850	0,0172	0,55
2.	"	0	5,7778	0,0737	1,27
3.	"	10	6,4873	0,1282	1,82
4.	"	20	7,2893	0,2558	3,51

15. tabula.

Eksperimenta Nr.	Sim. di-n-butil-di-fenil-etana modifikācija	Temperatūra	90%īgā alkohola svars gramos	Vielas svars gramos	Vielas šķīstamība 100 sv. daļās 90%īgā alkohola
1.	Šķidrā	30°	4,5386	0,5445	11,99
2.	"	20	5,7651	0,5559	9,64
3.	"	10	4,6435	0,3413	7,35
4.	"	0	4,3851	0,2061	4,70

#### b) Šķidrās un cietās modifikācijas konfigurācija.

Uz iegūto rezultātu pamata tika grafiski izteikta vienas un otras modifikācijas šķīstamības atkarība no temperatūras. Attiecīgās diagrammas sniegtas vispārīgā daļā<sup>129)</sup>.

Tā kā šķīdramodifikācijai tika iegūta taisne, bet cietai — likne, tad no tam bija jāslēdz, ka pirmā ir d,l-forma, otrā — meso-forma<sup>130)</sup>.

<sup>128)</sup> Skat. 199.—200. l. pp.

<sup>129)</sup> Skat. 166. l. p.

<sup>130)</sup> Skat. 164. l. p.

F. BROMA IEDARBĪBA UZ SIM. DI-*n*-BUTIL-DI-FENIL-ETANA d,l- UN meso-FORMU ZEM TIEŠO SAULES STARU IESPAIDA.

Iesvēra 6 g d,l-formas (šķidrās) un 6 g meso-formas (kristalliskās) divos vienādos Jenas baloniņos, izšķīdināja katru 8 gramos tīra chlōroforma un piepilināja katru 3,6 g bromu (lai iegūtu monobromīdu, teorijā uz 6 g jāņem 3,27 g bromu). Katru baloniņu savienoja ar 80 cm garu stikla cauruli, kuņai augšējais gals bija izvilks kapillārā, un izlika aiz loga saulē ziemas laikā. Abi ogļūdeņraži tūlīt sāka reaģēt ar bromu, kā varēja slegt pēc bromūdeņraža izdalīšanās no kapillāriem, pie kam d,l-forma (šķidrā) atkrāsoja bromu jau pusotras stundas laikā, bet meso-forma (cieta) tikai pēc vairākām stundām<sup>131</sup>). Šie mēģinājumi tika atkārtoti, pie kam ieguva tos pašus rezultātus.

No abiem reakcijas produktiem izdalīja vakuumā bromūdeņradi un chlōroformu. Pēc pārļiešanas stobriņos no šķidrā ogļūdeņraža iegūtais produkts svēra 7,35 g, bet no kristalliskā — 7,3 g, pie kam abi produkti bij iedzelteni biezi šķidrūmi. Sakristalizēt tos neizdevās, kāpēc tālākā pētīšana bija jāatliek. Domājams, ka broms stājas ūdeņraža vietā vienā no grupām  $\text{>CH—}$ .

III. Par sim. di-*n*-heksil-di-fenil-etanu (7,8-di-fenil-tetradekānu) un tā stereoisomeriju.

A. 11-CHLOR-*n*-HEPTIL-BENZOLA IEGUŠANA.

a) *n*-Heksil-fenil-karbinola-sinteze.

470 g pirmējā heksil-bromīda (v. t. 153—156°; 747 mm) sajauc ar 1 tilpumu absol. ētēra, bet otru tilpumu uzlēja 69 g magnija skaidu. Ētēru ar magniju reakcijas kolbā<sup>132</sup>) atdzēsēja līdz 0°, pēc kam pilināja chlōrīda šķīdumu ētērā. Reakciju ierosināja stikla stobriņā, sildot koncentrētu bromīda šķīdumu absol. etērā ar magnija pulveri, kuņam pieveda nedaudz joda, pēc kam reaģējošo masu ielēja reakcijas kolbā. Reakciju veda, dzesējot kolbu ledus ūdenī un enerģiski maisot. Pēc bromīda šķīduma piepilināšanas, kas ilga pusotras stundas, dzesēšanu pārtrauca, bet maisīšanu turpināja vēl vienu stundu.

<sup>131</sup>) Turpretim sim. di-*n*-heksil-di-fenil-etana meso-forma (cieta) atkrāsoja bromu daudz ātrāk par d,l-formu (šķidro) vienādos nosacījumos, (skat. 226. l. p.).

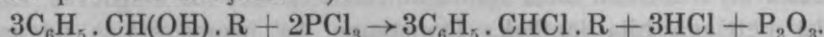
<sup>132</sup>) Aparātu, kādā veda reakciju, skat. 186. l. p.

Nakamā dienā organomagnijsavienojumu<sup>133)</sup> atdzesēja malta ledus maisījumā ar vāramo sāli, pēc kam tam piepilināja pusotras stundas laikā 220 g svaigi pārdestilēta (v. t. 179—182°; 752 mm), ar 2 tilpumiem absolūtā ētera atšķaidēta benzaldehīda, enerģiski maisot un dzesējot reakcijas masu saldējamā maisījumā. Maisīšanu pēc tam turpināja vēl 6 stundas bez dzesēšanas.

Izveidojušos produktu uzmanīgi sadalīja ar ledus ūdeni un aprēķinātu kvantumu salsskābes, dzesējot ledus ūdeni un kratot. Ētera kārtu atdalīja, izžāvēja ar sakausētu potašu un ēteru nodestilēja. Atlikumu pārdestilēja divas reizes vakuumā, pie kam ieguva galveno frakciju ar v. t. 156—157° (15 mm), kuŗa sastāvēja no n-heksil-fenilkarbinola,  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

#### b) n-Heksil-fenilkarbinola chlōrēšana.

Sintezēto spirtu chlōrēja ar fōsfora trichlōridu. Uz 3 gr.-mol. n-heksil-fenilkarbinola teorijā tā jāņem 2 gr.-mol., jo reakcija norisinās pēc nolidzinājuma<sup>134)</sup>:



Uz 250 g n-heksil-fenilkarbinola lietoja 140 g (teorijā 119,4 g) fōsfora trichlōrida. Reakciju veda apaļkolbā, savienotā ar korķa palīdzību ar 80 cm gaŗu un 1,5 cm platu stikla cauruli. Spirtu kolbā atdzesēja ledus ūdenī un pakāpeniski pielēja fōsfora trichlōridu, pie kam reakcijas kolbu dzesēja ledus ūdenī un kratīja; pēc tam kādu laiku to sildīja uz ūdens vannas kratot.

Reakcijas produktu apstrādāja ar ledus ūdeni un izmazgāja vairākas reizes ar aukstu vāramās sāls šķīdumu<sup>135)</sup>, neutralizējot ar nedaudz sodas šķīduma, un izžāvēja ar granulēto kalcija chlorīdu. Pēc daudzkārtējas destilēšanas vakuumā (10 mm), bez diezgan lielās frakcijas, kuŗa vārijās līdz 131°, ieguva frakcijas: 1) 131—131,5° (16,7 g); 2) 132,5—134,5° (109,2 g) un 134,5—136° (7,6 g). Šīs frakcijas sastāvēja no 1<sup>1</sup>-chlōr-n-heptil-benzola, kuŗš ir mazliet iedzeltens šķidrums ar diezgan patīkamu smaržu. Frakcija līdz 131° (10 mm)

<sup>133)</sup> Pie halogenīda R.X iedarbošanās uz magniju veidojās reizē divējādi magnijorganiskie savienojumi: R-Mg-X un Mg(R)<sub>2</sub>, kuŗi abi reaģē ar karbonilgrupu. Skat.: W. Schlenk, Wilh. Schlenk jun., Ber. 62, 922 (1929).

<sup>134)</sup> Skat.: Delacre, Bull. Acad. roy. Belg. 1902, 189—202. Salīdz.: Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden. Spezielles Teil. S. 295 (1922).

<sup>135)</sup> Sāls šķīdumu ņēma tira ūdens vietā, lai atdalītos chlorīda kārtā.



enerģiski pievienoja bromu un acīm redzot saturēja  $\alpha$ -fenil-heptilenu,  $C_6H_5-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ , kuŗa veidošanās izskaidrojama ar spirta vai no tā iegūta chlōrida skaldišanas reakcijas laikā resp. pie destilēšanas.

#### B. NATRIJA IEDARBĪBA UZ 1<sup>1</sup>-CHLOR-n-HEPTIL-BENZOLU.

Reakcijai lietoja no chlōrida galvenās frakcijas (v. t. 132,5 — 134,5°; 10 mm) 103,2 g un frakcijas ar v. t. 131—132,5° (10 mm) un 134,5—136° (10 mm), kas kopā iztaisija 133,5 g, un ca. 18 g. (teorētisko 14 g. vieta) natrija. Nosacījumos, kādos parasti ved Wurtz'a un Fittig'a reakciju, natrijs izturējās pasīvi pret šo chlōridu. Tāpēc chlōridu sajauca ar 5 tilpumiem absol. ētera 1,5 litra lielā pudelē ar labi pieslīpētu korķi, iepreseja natriju smalkas drāts (1 mm) veida, noslēdza pudeli un nostiprināja to gulus koka vannā, pēc kam aprakrāva ar maltu ledu un kratīja 50 stundas ar pārtraukumiem un vēl 25 stundas istabas temperatūrā<sup>136</sup>).

Pēc reakcijas izbeigšanās tās produktu šķīdumu ēterā kopā ar suspensēto vielu dekantējot nofiltrēja caur stikla vati speciāla ekstraktora kolbā<sup>137</sup>), pēc kam koloido masu sajauca ar stikla vati, ievietoja ekstraktorā un, sildot uz ūdens vannas, ekstrahēja ar to pašu ēteru, kuŗa veda reakciju.

Produktu šķīdumu ēterā apstrādāja ar nedaudz ūdens, ētera kārtu izžāvēja ar granulēto kalcija chlōridu un nodestilēja ēteru. Šķīdro atlikumu pārdestilēja vienreiz vakuumā un vēl divas reizes daļai zem parastā spiediena, daļai vakuumā, pie kam ieguva frakcijas: 1) 246—249° (745 mm), 2) 249—256° (745 mm), 3) 220—223° (10 mm), 4) 223—227° (10 mm), 5) 227—248° (10 mm) un sirupveidīgu nepārdestilētu atlikumu.

Frakcijas ar v. t. 220—223° (10 mm) un 223—227° (10 mm) stāvēt sakristalizējās. Bez kristalliskā ogļūdeņraža tās saturēja šķīdru biezu produktu. Tā kā absolūtā spirtā pirmais šķīda grūti, bet pēdējais viegli, tad, lai atdalītu produktus vienu no otra, abas minētās frakcijas izšķīdināja absolūtā alkoholā un vispirms izkristalizēja cietā ogļūdeņraža galveno masu, pēc kam tā atliekas izsaldēja (vairākas

<sup>136</sup>) Skat. 156. l. p. Salīdz. arī ar nātrija iedarbību uz 1<sup>1</sup>-brom(chlor)-n-butil- un 1<sup>1</sup>-chlor-n-amil-benzolu (187. un 202. l. pp.).

<sup>137</sup>) Ekstraktora aprakstu skat. 188.—189. l. pp.

reizes) malta ledus maisījumā ar vāramo sāli maisot un nosūca šķidrā reakcijas produkta šķīdumu spirtā. No šī šķīduma kristalliskais ogļūdeņradis pēc tam vairs neizdalījās arī tad, kad to saldeja cietas ogļskābes maisījumā ar ēteru, bet šķidrums sadalījās divās kārtās, no kuņām apakšējā sasala stiklā. Arī no frakcijas ar v. t. 227—248° (10 mm) šķīduma absol. spirtā izsaldeja kristallisko ogļūdeņradi, kuņu tā saturēja nelielā kvantumā.

Izdalīto kristallisko ogļūdeņradi divas reizes parkristalizēja absol. spirtā un izžāvēja vakuumā virs sērskābes, pēc kam tas kusa pie 59°. Iznākums: 26,4 g.

No šķīdriem produktiem nodestīleja spirtu, pēc kam tos reizē ar pirmām divām augšējām frakcijām ar v. t. 246—249° (745 mm) un 249—256° (745 mm) vēl vairākas reizes pārdestīleja daļai zem parastā spiediena, daļai vakuumā, pie kam ieguva frakcijas:

	Virš. temp.	Spiediens	Frakciju svars
1)	246—249°	745 mm	12,7 g
2)	249—256°	745 „	17,6 „
3)	līdz 223°	10 „	1,5 „
4)	223—224°	10 „	31,0 „
5)	224—233°	10 „	daži pilieni
6)	233—235°	10 „	1,5 g.
7)	235—248°	10 „	4,4 „

Bez tam no visam destilācijām uzkrājas kopejs neliels sirapveidīgs atlikums.

Kristalliskais un šķīdrie reakcijas produkti tika izpētīti.

### 1. Kristalliskais ogļūdeņradis (k. t. 59°).

#### a) Vielas sastāvs un īpašības.

Bez kušanas temperatūras tika noteikta šī ogļūdeņraža šķīstamība absolūtā alkohola dažādās temperatūrās<sup>138)</sup>.

#### α) Analīze, sadedzinot ar vara oksīdu un svina chrōmātu.

I. 0,2030 g vielas deva 0,6614 g CO<sub>2</sub> un 0,1973 g H<sub>2</sub>O.

II. 0,1526 g vielas deva 0,4954 g CO<sub>2</sub> un 0,1521 g H<sub>2</sub>O.

<sup>138)</sup> Skat. zemāk.

	Atrasts:		Aprēķināts priekš $C_{26}H_{38}$ :
	I.	II.	
C	88,87%	88,93%	89,06%
H	10,68%	11,07%	10,94%

β) Molekulārā svara ( $M$ ) noteikšana benzolā pēc krioskopiskās metodes.

I. Vielas svars 0,1307 g, benzola 15,32 g; depresija  $0^{\circ}.134$ .  
Atrastais  $M=318,2$ .

II. Vielas svars 0,3734 g, benzola 15,32 g; depresija  $0^{\circ}.386$ .  
Atrastais  $M=314,0$ .

Priekš  $C_{26}H_{28}$  aprēķinātais  $M=350,3$ .

#### b) Ogļūdeņraža struktūra.

Vareja domāt, ka šis ogļūdeņradis pēc savas struktūras ir sim. di-n-heksil-di-fenil-etans, kuŗam vajadzēja veidoties, normāli norisinoties reakcijai starp 1<sup>1</sup>-chlōr-n-heptil-benzolu un natriju, pēc nolidzinājuma:  $2C_6H_5-CHCl-(CH_2)_5-CH_3 + 2Na \rightarrow (C_6H_5)[CH_2 - (CH_2)_5]CH-CH[(CH_2)_5-CH_3]C_6H_5 + 2NaCl$ .

Lai pierādītu kristalliskā ogļūdeņraža struktūru, to oksideja.

#### α) Vielas oksidēšana.

Parastos nosacījumos kristalliskais ogļūdeņradis neoksidējas. Tāpēc tā oksidēšanu izveda vārot ar kalija bichrōmātu un sērskābi nedaudz ūdens klātbūtnē. Uz 4 g. ogļūdeņraža ņēma 16,5 g. kalija bichrōmāta, 22 g. konc. sērskābes un 16 cm<sup>3</sup> ūdens. Reakciju izveda speciālā aparātā, kas tika lietots sim. di-n-propil- un di-n-butil-di-fenil-etana oksidēšanai un kas atļauj vest reakciju tā, lai oksidācijas produkts pēc izveidošanās nepaliktu kopā ar oksidētāju, bet destilētos nost ar ūdens tvaikiem<sup>139</sup>). Tā ūdens vietā, kas reakcijas laikā nodedstīlejas, pilināja klat svaigu.

Iegūto destilātu apstrādāja ar potašu, oksidācijas reakcijas gaisošo produktu nodedstīleja ar ūdens tvaikiem, jauno destilātu piesātināja ar vāramo sāli un ekstrahēja ar ēteru. Vielas šķīdumu ēterā izžāvēja ar sakausētu natrija sulfātu, nodedstīleja ēteru un atlikumu divas reizes pārdestīleja vakuumā. Iegūts: 1 g. vielas ar v. t. 147—148° (11 mm).

<sup>139)</sup> Skat. 191.—192. l. pp.

β) *Oksidācijas produkta semikarbazons.*

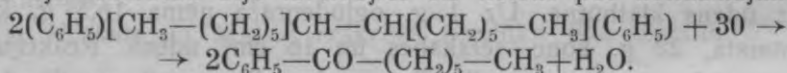
Oksidācijas produktu (1 g.) kratīja vienu dienu ar 2 mol. sālskābā semikarbazīda, 2 mol. kalija acētāta un 8 cm<sup>3</sup> ūdens, kam piepilināja 3 cm<sup>3</sup> alkohola. Nākamā dienā no reakcijas produkta, kas bija sakristalizējies, nosūca šķidrumu, vairākas reizes izmazgāja ar ūdeni un ar spirtu, ātri nostūcot, un divas reizes pārkristalizēja no 95-gradīgā alkohola, pēc kam tas kusa pie 119—120°. Ta kā bija pamats domāt, ka oksidācijas produkts ir n-heksil-fenil-ketons (enantofenons), tad salīdzināšanai šo ketonu ieguva no agrāk sintezētā n-heksil-fenil-karbinola, oksidējot pēdējo ar kalija bichrōmātu sērskābes un ūdens klatbūtņē. Iegūto ketonu pārveda semikarbazonā, kas kusa tāpat kā augšējais pie 119—120°. Tai pašā temperatūrā kusa arī abu semikarbazonu maisījums.

γ) *Slāpekļa noteikšana semikarbazonā pēc Dumas'.*

0,1810 g vielas deva 27,0 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°; 768,1 mm). Atrasts: N 17,08%. Aprēķināts priekš C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O: N 17,01%.

δ) *Oksidācijas produkta identificēšana ar n-heksil-fenil-ketonu (enantofenonu) un kristalliskā ogļūdeņraža struktūra.*

Uz iegūto rezultātu pamata varēja slēgt, ka pie kristalliskā ogļūdeņraža oksidēšanas iegūtais produkts ir n-heksil-fenil-ketons (enantofenons)<sup>140</sup>). Līdz ar to bija pierādīts, ka oksidētais ogļūdeņradis ir sim. di-n-heksil-di-fenil-etans, kuŗa etanoglekļu saitei pārtrūkstot oksidētāja iedarbībā bija izveidojies šis ketons pēc nolīdzinājuma:



2. Frakcijas ar v. t. 246—249° (745 mm) un 249—256° (745 mm).

Abas frakcijas sastāvēja no diezgan kustīgiem šķidrumiem. Otrā no tām rimīgi pievienoja brōmu, pie kam izdalījās kristallisks dibromīds. Arī pirmā frakcija vēl pievienoja brōmu, lai gan mazāk. Spriežot pēc zemāko frakciju sastāva analogiskos gadījumos, kad ar natriju iedarbojās uz 1<sup>1</sup>-brom-propil-, 1<sup>1</sup>-brom(chlōr)butil- un 1<sup>1</sup>-chlōramil-benzolu<sup>141</sup>), varēja domāt, ka pirmā frakcija sastāv galvenā kārtā no

<sup>140</sup>) Salīdz.: F. Krafft, Ber. 19, 2987 (1886).

<sup>141</sup>) Skat. 193.—194. un 205.—206. l. pp.; Журн. Русск. Хим. Общ. 47, 155, 156 (1915).



n-heptil-benzola,  $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$  bet otrā no etilenoģļūdeņraža  $C_6H_5-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$  ( $\alpha$ -fenil-heptilena, 1-amil-2-fenil-etilena) ar iepriekšējā oģļūdeņraža piemaisījumu). Atdalīt kvantitatīvi šos oģļūdeņražus vienu no otra frakcionētas destillācijas ceļā nebij iespējams, jo abas frakcijas vārijās samērā tuvu un nebij pietiekoši lielas. Tāpēc tās savienoja un apstrādāja ar bromu, dzesējot un kratot, tikmēr, kamēr broms vairs neatkrāsojās. Pēc tam produktu atkrāsoja ar nedaudz natrija sulfīta šķīduma ūdeni un izžāvēja vakuumā virs kalcija chlōrida. Pēc divreizējas pārdestillēšanas vakuumā ieguva frakcijas: 1) 123—130° (13 mm), 2) 130—177° (13 mm) dažus pilienus un 3) 177—181° (13 mm).

Pirmo frakciju vēl pārdestillēja vairākas reizes vakuumā un beidzot zem parastā spiediena virs natrija, pie kam ieguva oģļūdeņradi ar v. t. 233—234° (748,5 mm). Iznākums: 3,1 g.

Trešā frakcija ar v. t. 177—181° (13 mm) pie saldēšanas sniega maisījumā ar vāramo sāli un maisīšanas sakristalizējās, bet nepilnīgi. Šo frakciju izšķīdināja absol. spirtā un vairākas reizes no tās izsaldēja kristallisko produktu (dibromīdu), no kuŗa nosūca šķīdrumu.

Cietais bromīds pēc divkārtējas pārkristalizēšanas spirtā un žāvēšanas vakuumā virs kalcija chlōrida kusa pie 45°. Iznākums: 4,7 g.

No pāri palikušā filtrāta nodestillēja spirtu un šķīdro atlikumu vairākas reizes pārdestillēja vakuumā, pie kam tas pārgāja pie 181—182° (11 mm). Šis produkts krāsoja Bunzena degļa liesmu zaļā krāsā un tā tad sastāvēja arī no bromīda. Tas nekristalizējās pat cietas oģļskābes maisījumā ar ētēru, bet sasala stiklā.

*α) Oģļūdeņraža (v. t. 233—234°; 748,5 mm) analīze, sadedzinot ar vara oksīdu un svina chrōmātu.*

I. 0,1425 g vielas deva 0,1457 g  $H_2O$  un 0,4632 g  $CO_2$ .

II. 0,1416 g vielas deva 0,1478 g  $H_2O$  un 0,4609 g  $CO_2$ .

Atrasts:

Aprēķināts priekš  $C_{13}H_{20}$ :

	I.	II.	
C	88,65%	88,76%	88,56%
H	11,36%	11,59%	11,44%

Analīzes rezultāti atbilst n-heptil-benzolam, kuŗš pēc J. v. Brauna un H. Deutsch'a<sup>142)</sup> datiem vārās pie 235°.

<sup>142)</sup> Ber. 45, 2180 (1912). — Skat. arī: F. Krafft, Ber. 19, 2983 (1886).

β) *Broma noteikšana cietā bromidā pēc Carius'a:*

I. 0,1636 g vielas deva 0,1840 g AgBr.

II. 0,1558 g vielas deva 0,1746 g AgBr.

Atrasts:                      Aprēķināts priekš  $C_{13}H_{18}Br_2$ :

	I.	II.	
Br	47,89%	47,73%	47,88%

γ) *Broma noteikšana šķidrā bromidā (v. t. 181—182°; 11 mm) pēc Carius'a:*

I. 0,1460 g vielas deva 0,1632 g AgBr.

II. 0,1950 g vielas deva 0,2183 g AgBr.

Atrasts:                      Aprēķināts priekš  $C_{13}H_{18}Br_2$ :

	I.	II.	
Br	47,63%	47,69%	47,88%

Kā cietā, tā šķidrā dibromida analīzes rezultāti atbilst  $\alpha$ -fenil-heptilen-bromidam,  $C_6H_5-CHBr-CHBr-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

Šī dibromida molekula satur divus strukturāli dažādus asimetriskos C-atomus, kāpēc ir iespējamās četras optiski aktīvas formas, no kurām sastādās divi optisko antipodu pāri. Acīm redzot cietais dibromīds ir viena d,l-forma resp. racem. savienojums un šķidrāis otra d,l-forma.

3. Frakcija ar v. t. 223—224° (10 mm).

a) *Vielas sastāvs un īpašības.*

α) *Analīze, sadedzinot ar vara oksīdu un svina chrōmātu:*

I. 0,1646 g vielas deva 0,5361 g  $CO_2$  un 0,1627 g  $H_2O$ .

II. 0,1732 g vielas deva 0,5645 g  $CO_2$  un 0,1699 g  $H_2O$ .

Atrasts:                      Aprēķināts priekš  $C_{26}H_{38}$ :

	I.	II.	
C	88,84%	88,88%	89,06%
H	10,98%	10,90%	10,94%

β) *Molekulārā svara (M) noteikšana benzolā pēc krioskopiskās metodes:*

I. *Vielas svars 0,2685 g, benzola 13,29 g; depresija 0°.257. Atrastais  $M=305,5$ .*

II. Vielas svars 0,4327 g, benzola 13,29 g; depresija  $0^{\circ},524$ .  
Atrastais  $M = 316,2$ .

Priekš  $C_{26}H_{38}$  aprēķinātais  $M = 350,3$ .

$\gamma$ ) *Specifiskā svara (blīvuma) noteikšana pie  $0^{\circ}$  un  $20^{\circ}$ .*

I. Ogļūdeņraža svars pie  $0^{\circ}$  3,1181 g; ūdens svars pie  $0^{\circ}$  3,3488 g.  $D_4^0 = 0,9310$ .

II. Ogļūdeņraža svars pie  $20^{\circ}$  3,0741; ūdens svars pie  $20^{\circ}$  3,3452 g.  $D_4^{20} = 0,9174$ .

$\delta$ ) *Refrakcijas ekvivalenta (MR) noteikšana pie  $20^{\circ}$ :*

$n_D^{20} = 1,51770$ . Pēc Lorenz'a un Lorentz'a formulas atrastais  $MR = 115,65$ ; priekš  $C_{26}H_{38}$  ar divām fenilgrupām aprēķinātais  $MR = 115,22$ .

No iegūtiem rezultātiem bija redzams, ka šķidrās ogļūdeņradis ar v. t.  $223-224^{\circ}$  (10 mm) ir kristalliskā (k. t.  $59^{\circ}$ ) isomers. Vēl tika noteikta šķidrā ogļūdeņraža šķīstamība absolūtā alkoholā dažādās temperatūrās<sup>143</sup>). Lai noskaidrotu šī ogļūdeņraža struktūru, pielietoja oksidēšanu.

#### b) Ogļūdeņraža struktūra.

##### $\alpha$ ) *Vielas oksidēšana.*

Uz 4 g ogļūdeņraža ņēma 16,5 g kalija bichrōmāta, 22 g konc. sērskābes un 16,5 cm<sup>3</sup> ūdens. Oksidēšanu izveda nosacījumos, vienādos ar tiem, kādos oksidēja kristallisko ogļūdeņradi ar k. t.  $59^{\circ}$ <sup>144</sup>).

Iegūto produktu apstrādāja arī tāpat kā cietā ogļūdeņraža oksidācijas produktu, pēc kam tas pārdestilējās vakuumā pie  $147-148^{\circ}$  (11 mm).

##### $\beta$ ) *Oksidācijas produkta semikarbazons.*

0,55 g pie ogļūdeņraža oksidēšanas iegūtā produkta ilgāku laiku kratīja ar 2 mol. sālskābā semikarbazīda, 2 mol. kalija acetāta un 4 cm<sup>3</sup> ūdens, kam piepilināja 2 cm<sup>3</sup> alkohola. Sakristalizējušos reakcijas produktu atdalīja no šķidrums un izmazgāja uz filtra ar ūdeni un spirtu

<sup>143</sup>) Skat. zemāk.

<sup>144</sup>) Skat. augstāk.

nosūcot. Pēc divkārtējas pārkristalizēšanas no alkohola iegūtais semikarbazons kusa pie 119—120°. Tai pašā temperatūrā kusa arī šī semikarbazona maisījums ar agrāk iegūtā n-heksil-fenil-ketona semikarbazonu<sup>145)</sup>.

*γ) Slāpekļa noteikšana semikarbazonā pēc Dumas':*

0,1834 g vielas deva 27,2 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°; 767 mm). Atrasts: N 17,09%. Aprēķināts priekš C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O: N 17,01%.

*δ) Oksidācijas produkta identificēšana ar n-heksil-fenil-ketonu (valerofenonu) un oksidētā ogļūdeņraža struktūra.*

Tā kā šķidro ogļūdeņradi oksidējot tika iegūts n-heksil-fenil-ketons (enantofenons), tad līdz ar to bija pierādīts, ka šis ogļūdeņradis, tāpat kā augstāk izpētītais kristalliskais, pēc savas struktūras ir sim. di-n-heksil-di-fenil-etans.

**4. Frakcijas ar v. t. 233—235° (10 mm) un 235—248° (10 mm).**

Tā kā viršanas temperatūra šo frakciju destilācijas laikā nepārtraukti kāpa, tad acim redzot katra no tām saturēja divu vai vairāku vielu maisījumu. Atdalīt šīs vielas vienu no otras pie frakciju nelielām masām destilējot nebija iespējams.

Bija pamats domāt, ka abas frakcijas satur di-n-heksil-di-fenil-etana strukturālos isomērus<sup>146)</sup>, ko arī apstiprināja analīzes rezultāti.

*α) Frakcijas ar v. t. 233—235° (10mm) analīze, sadedzinot ar vara oksīdu un svina chrōmātu:*

I. 0,1536 g vielas deva 0,1492 g H<sub>2</sub>O un 0,5030 g CO<sub>2</sub>.  
II. 0,1542 g vielas deva 0,1522 g H<sub>2</sub>O un 0,5032 g CO<sub>2</sub>.

Atrasts: Aprēķināts priekš C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>:

	I.	II.	
C	89,31%	89,01%	89,06%
H	10,79%	10,90%	10,94%

<sup>145)</sup> Skat. 218. l. p.

<sup>146)</sup> Salīdz. ar analoģiskiem gadījumiem: 196.—197. un 209.—210. l. pp.



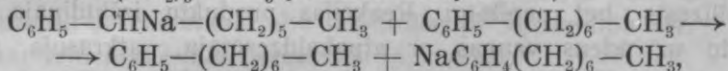
β) Frakcijas ar v. t. 235—248° (10 mm) analīze, sadedzinot ar vara oksīdu un svīna chrōmātu:

- I. 0,1545 g vielas deva 0,1527 g H<sub>2</sub>O un 0,5043 g CO<sub>2</sub>.  
 II. 0,1532 g vielas deva 0,1515 g H<sub>2</sub>O un 0,4994 g CO<sub>2</sub>.

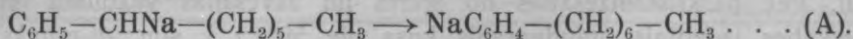
Atrasts: Aprēķināts priekš C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>:

	I.	II.	
C	89,02%	88,91%	89,06%
H	10,98%	10,97%	10,94%

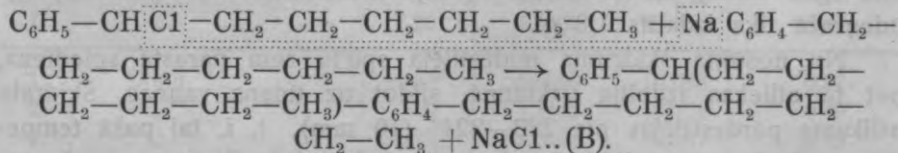
Sim. di-n-heksil-di-fenil-etana struktūralo isomeru veidošanos var šādi izskaidrot. n-Heptil-benzols, kas veidojas reizē ar citiem produktiem natrijam iedarbojoties uz 1<sup>1</sup>-chlōr-n-heptil-benzolu<sup>147</sup>), pa daļai reaģē ar šīs reakcijas starpproduktu — natrijorganisko savienojumu C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—CHNa—(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>—CH<sub>3</sub> pēc nolīdzinājuma<sup>148</sup>):



pie kam natrijs stājas benzolgredzenā o-, p- vai m-stāvoklī. Tā kā n-heptil-benzols pie tam no jauna izdalās, tad tas spēlē katalizatora lomu, kāpēc pedēja nolīdzinājuma vieta var rakstīt:



Pēc shēmas (A) izveidojies natrijorganiskais savienojums tājāk reaģē ar 1<sup>1</sup>-chlōr-n-heptil-benzolu pēc nolīdzinājuma:



Tā kā natrijs pēc (A) var stāties heptil-benzola benzolkodolā o-, p- vai m-stāvoklī, tad pēc (B) ir iespējama divu vai pat triju struktūrisomeru veidošanās.

#### C. Sim. DI-n-HEKSIL-DI-FENIL-ETANA VEIDOŠANĀS DIVĀS STEREOISOMERĀS MODIFIKĀCIJĀS PIE NATRIJA IEDARBOŠANĀS UZ 1<sup>1</sup>-CHLOR-n-HEPTIL-BENZOLU.

Pēc tam, kad tika pierādīts, ka kristalliskam ogļūdeņradim un šķīdram ar v. t. 223—224° (10 mm) ir sim. di-n-heksil-di-fenil-etana struk-

<sup>147</sup>) Skat. 218.—219. l. pp.

<sup>148</sup>) Salīdz.: P. Schorigin, Ber. 43, 1931 (1910). — W. Schlenk, Ber. 50, 262—274 (1917).

tūra, atlikās pieņemt, ka to isomerijai ir telpisks raksturs, ka viens no tiem ir d,l-forma resp. racem. savienojums, otrs — meso-forma.

Abu modifikāciju veidošanās, natrijam iedarbojoties uz 1<sup>1</sup>-chlōr-n-heptil-benzolu, izskaidrojama ar to, ka šis chlōrīds satur asimetrisko C-atomu un, kā mākslīgi iegūts produkts, tas ir d,l-forma<sup>149</sup>).

#### D. ŠĶIDRĀ SIM. DI-N-HEKSIL-DI-FENIL-ETANA PĀRVEŠANA KRISTALLISKĀ UN ŠIS REAKCIJAS APGRIEZENISKAIS RAKSTURS.

Ekspiments 1. 5 g šķidrā ogļūdeņraža sildīja 7 stundas ar 0,1 g joda pie 275—297° (galvenā kārtā pie 295—297°) aizlodētā stikla caurulē.

Pēc caurules atdzišanas un attaisīšanas, joda nokrāsotais šķidrums sakristalizējās, bet nepilnīgi. Reakcijas produktu izšķīdināja spirtā, sildot to uz ūdens vannas ar atpakaļdzēsētāju, atkrāsoja ar nedaudz natrija sulfīta un šķidrumu noleja no nogulsnēm. Stāvot no šķīduma spirtā izkristalizējās ogļūdeņradis, no kuŗa nosūca šķidrumu. Šī cietā ogļūdeņraža atliekas izsaldēja malta ledus maisījumā ar vārāmo sāli. Pēc pārkristalizēšanas no spirta un žāvēšanas vakuumā virs sērskābes, izdalītais ogļūdeņradis kusa pie 59°, t. i. sim. di-n-heksil-di-fenil-etana kušanas temperatūrā. Tai pašā temperatūrā kusa arī abu vielu maisījums un tā tad tās bija identiskas. — Kristalliskā ogļūdeņraža tika izdalīts 1,8 g.

No nosūktā šķidruma nodestīleja spirtu zem parastā spiediena, bet tā atliekas izdalīja vakuumā, sildot uz ūdens vannas. Šķidrums atlikums pārdestīlējās pie 223—224° (10 mm), t. i. tai pašā temperatūrā, kādā vārās šķidrums sim. di-n-heksil-di-fenil-etans. — Iegūts šķidrā ogļūdeņraža: 2,9 g.

Ekspiments 2. 4,8 g cietā ogļūdeņraža sildīja ar 0,1 g joda septiņas stundas pie 275—297° (galvenā kārtā pie 295—297°) aizlodētā stikla caurulē.

Pēc caurules atdzišanas un tās attaisīšanas, joda sarkanā krāsā nokrāsotais šķidrums pa daļai kristalizējās, bet nepilnīgi. Vielu izšķīdināja spirtā un tālāk apstrādāja tāpat, kā iepriekšējā mēģinājumā, pēc kam ieguva spirtā pārkristalizētu un izžāvētu cietā sim. di-n-heksil-di-fenil-etana 1,6 g ar k. t. 59° un 2,8 g šķidrās tā pašā ogļūdeņraža modifikācijas ar v. t. 223—224° (10 mm).

<sup>149</sup>) Skat. 152. l. p.

### E. SIM. DI-N-HEKSIL-DI-FENIL-ETANA ŠĶIDRĀS UN CIETĀS MODIFIKĀCIJAS KONFIGURĀCIJAS NOTEIKŠANA.

Abu modifikāciju telpiskās konfigurācijas noteikšanai tika lietota fiziko-ķīmiskās analīzes metode<sup>150</sup>). Tā kā šī metode pastāv abu modifikāciju šķīstamības noteikšanā dažādās temperatūrās un to diagrammu izpētīšanā, kas grafiski tēlo šo modifikāciju šķīstamības atkarību no temperatūras, tad noteica šķidrā un kristalliskā sim. di-n-heksil-di-fenil-etana šķīstamību absol. alkoholā dažādās temperatūrās.

#### a) Šķidrās un kristalliskās modifikācijas šķīstamība absol. alkoholā.

Abu modifikāciju šķīstamību noteica absolūtā alkoholā 4 dažādās temperatūrās pēc metodes, pēc kādas tika noteikta sim. di-n-propil-un di-n-butil-di-fenil-etana abu modifikāciju šķīstamība<sup>151</sup>).

Eksperimentālie dati sakopoti 16. tabulā.

16. tabula.

Ekspe. rimen-ta Nr.	Sim. di-n-heksil-di-fenil-etana modifikācija.	Temperā-tūra	Absol. alko-hola svars gramos	Ogļūdeņ-raža svars gramos	Ogļūdeņraža šķīsta-mība sv. daļās uz 100 sv. daļām absol. alkohola
1.	Šķidrā	-20°	3,1682	0,6843	21,51
2.	"	0	5,0215	1,6314	32,48
3.	"	10	2,1930	0,8203	37,40
4.	"	20	1,4562	0,6144	42,19
1.	Cietā	-20°	3,0060	0,0083	0,27
2.	"	0	3,2145	0,0158	0,49
3.	"	10	3,3390	0,0247	0,73
4.	"	20	1,4094	0,0204	1,44

#### b) Šķidrās un cietās modifikācijas konfigurācija.

Uz abu modifikāciju šķīstamību absolūtā alkoholā attiecošies rezultāti (16. tab.) ved pie slēdziena, ka šķidrās modifikācijas šķīstamības atkarību no temperatūras izteic taisne, bet cietās — līkne<sup>152</sup>). Tā tad pirmā ir d,l- un otrā — meso-forma.

<sup>150</sup>) Skat. 160.—168. l. pp.

<sup>151</sup>) Skat. 199.—200. l. pp. Turpat aprakstītos aparātu un paņēmienus pielietoja arī sim. di-n-heksil-di-fenil-etana abu modifikāciju šķīstamības noteikšanai.

<sup>152</sup>) Diagrammas skat. 167. l. p. (fig. 6 un 7).

F. BROMA IEDARBĪBA UZ SIM. DI-n-HEKSIL-DI-FENIL-ETANA d,l- UN meso-FORMU TIEŠO SAULES STARU IEDARBĪBĀ.

Iesvĕra 6 g d,l-formas un tikpat meso-formas divos 50 cm<sup>3</sup> lielos Jenas stikla baloniņos un izšķidināja katru 8 gr tira chlōroforma, pĕc kam piedeva katras vielas šķīdumam pa 3 g bromu, t. i. tikdaudz, lai iegūtu monobromīdu (teōrija jāņem 2,75 g). Katrai kolbiņai pievienoja 80 cm garu stikla cauruli ar kapillārā izvilkto augšējo galu un izlika aiz loga saulē ziemas laikā. Neskatoties uz zemo temperatūru, tūliņ sāka izdalīties bromūdeņradis, pie kam vienādos nosacījumos ogļūdeņraža meso-forma (cietā) atkrāsoja bromu daudz ātrāk nekā tā d,l-forma (šķidrā)<sup>153</sup>.

Pĕc reakciju izbeigšanās no to produktiem vakuumā izdalīja bromūdeņradi un šķīdinātāju (chlōroformu), ļoti mĕreni sildot kolbiņas uz ūdens vannas. Pĕc pārliešanas stobriņos kā no viena, tā no otra ogļūdeņraža iegūtais produkts (bromīds) svĕra 7 g (teōrija no 6 g vielas jāiegūst 7,35 g bromīda). Abi bromīdi bija biezi un iedzelteni šķīdrumi, kuņus neizdevās sakristalizēt, kāpĕc to tālākā pĕtīšana bija jāatliek. Domājams, ka broms stājas ūdeņraža vietā vienā no grupām > CH—.

#### Galavārds.

Pirmie eksperimentālie pĕtījumi, no kādiem izauga šī darba vispārīgā daļa, pieder tam manas darbības posmam, kas noritēja Pĕterpils ūniversitatē. Izlietoju gadījumu, lai izteiktu siltāko pateicību savam skolotājam akadēmīķim A. E. Favorskija kgm, kuņa laborātorijā tika izvesti pirmie mani patstāvīgie pĕtījumi un piedzima šī darba ideja, — par vienmĕrīgo pretimnākšanu un Pĕterpils ūniversitātei par materiālo atbalstu.

Pārējie eksperimentālie pĕtījumi, kuņu rezultāti sakopoti šī darba otrā (eksperimentālā) daļā un par kuņiem tika referĕts V. Mendeļejeva ķīmiķu kongresā 1928. g. jūnijā (Kazaņā), izvesti pašos pĕdejos gados Latvijas ūniversitatē. Par atvēlĕtām telpām un materiāliem līdzekļiem šo pĕtījumu izvešanai Latvijas ūniversitātei izsaku savu pateicību.

Eksperimentālo darbu veikšanā man piepalīdzēja mans agrākais

<sup>153</sup>) Pie sim. di-n-butil-di-fenil-etana abām stereoisomĕrām modifikācijām tika novĕrotas pretĕjas attīcības: vienādos nosacījumos šķīdrā modifikācija atkrāsoja bromu daudz ātrāk par cieto (skat. 213. l. p.).



lidzdarbiniēks V. N. Reicha kgs, bet sevišķi tagadējais A. Ošiņa kgs, par ko viņiem izsaku sirsnīgu pateicību.

Izsaku savu atzinību arī O. Meļļa kgm par piepalīdzību dažu vielu stara laušanas eksponentu noteikšanā un J. Hochberga kgm par rasējumu reproducēšanu šī darba manuskriptam fotografiskā ceļā.

Rīgā, Latvijas Universitātes ķīmijas laborātorijā.

Iesniegts fakultātei 1929. g. 30. oktobrī.

#### Sāsinājumi — Abkürzungen.

- A. Ch. — Annales de Chimie et de Physique.  
 Ann. Chem. Pharm. — Annalen der Chemie und Pharmacie (skat. Lieb. Ann.).  
 Am. — American Chemical Journal.  
 Atti R. Accad. dei Lincei — Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti).  
 Ber. — Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.  
 Bull. — Bulletin de la Société Chimique de France.  
 Bull. Acad. roy. Belg. — Bulletin de l'académie royale des sciences, des lettres et des beaux-arts de Belgique (Classe des sciences).  
 Centr. — Chemisches Centralblatt.  
 C. r. — Comptes rendus de l'Académie des Sciences.  
 Journ. Chem. Soc. — Journal of the Chemical Society of London.  
 Journ. prakt. Chem. — Journal für praktische Chemie.  
 Журн. Русск. Хим. Общ. — Журнал Русского Физико-Химического Общ.  
 Jahr. — Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie.  
 Lieb. Ann. — Liebig's Annalen der Chemie.  
 Proc. Roy. Soc. — Proceedings of the Royal Society of London.  
 Rec. trav. Pays-Bas — Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.  
 Wied. Ann. — Wiedemanns Annalen (Annalen der Physik und Chemie).  
 Zeitschr. f. Chem. — Zeitschrift für Chemie.  
 Zeitschr. phys. Chem. — Zeitschrift für physikalische Chemie.

# Ueber die symmetrischen Di-n-alkyl-di-phenyl-äthane und ihre Stereoisomerie

Von A. Leepin

## Zusammenfassung.

1. Wenn dem 1<sup>1</sup>-brom-äthyl-benzol mit Magnesium das Brom entzogen wird, bildet sich sym. Di-methyl-di-phenyl-äthan (2,3-Di-phenyl-buthan) in zwei Modifikationen, von denen die eine flüssig (F. 8°), die andere kristallinisch ist (F. 126°).

2. Diese Modifikationen sind stereoisomer und verhalten sich zu einander wie Traubensäure zu Mesoweinsäure, wobei die flüssige die d,l- und die kristallinische die meso-Form ist.

3. Der flüssige Kohlenwasserstoff, der sich zugleich mit dem kristallinischen sym. Di-methyl-di-phenyl-äthan beim Entziehen des Halogens mit Natrium oder mit Zink von 1<sup>1</sup>-Brom(Chlor, Jod)äthyl-benzol bildet, ist keineswegs unsymmetrisches Di-phenyl-äthan, wie Radziszewski und Engler es angenommen haben, sondern die in 1. und 2. erwähnte zweite Modifikation des sym. Di-methyl-di-phenyl-äthans.

4. Beim Entziehen des Halogens mit Natrium von analogen 1<sup>1</sup>-Halogen-n-alkyl-benzolen,  $C_6H_5-CHX-alk$ , bildet sich das normale Reaktionsprodukt, das sym. Di-alkyl-di-phenyl-äthan, auch in zwei Modifikationen, von denen in allen untersuchten Fällen die eine flüssig, die andere kristallinisch ist, wobei die erste die d,l- und die zweite die meso-Form ist.

5. Ausser den beiden stereoisomeren Formen des sym. Di-alkyl-di-phenyl-äthans bilden sich bei der Einwirkung des Natriums auf die 1<sup>1</sup>-Halogen-n-alkyl-benzole auch die Strukturisomere der erwähnten Kohlenwasserstoffe. Es wird eine Erklärung des Mechanismus der Bildung dieser Strukturisomere gegeben.

6. Gleichzeitig mit den stereoisomeren und strukturisomeren Kohlenwasserstoffen bilden sich beim Entziehen des Halogens von den 1<sup>1</sup>-Halogen-n-alkyl-benzolen,  $C_6H_5-CHX-n-alk (=C_6H_5-CHX-CH_2-n-alk')$ , die entsprechenden Äthylenkohlenwasserstoffe  $C_6H_5-CH=CH-n-alk'$

und die Alkyl-benzole  $C_6H_5-CH_2-CH_2-alk'$  ( $=C_6H_5-CH_2-n-alk = C_6H_5-n-alk''$ ).

7. Der Ansicht von der Bildung der freien Radikale bei den Synthesen nach Wurtz-Fittig widerspricht die Möglichkeit der Synthese des optisch-aktiven Kohlenwasserstoffes (sym. Di-methyl-di-phenyl-äthans) aus dem optisch-aktiven Halogenid (1<sup>1</sup>-Chlor-äthyl-benzol); daher muss angenommen werden, dass sich bei den erwähnten Synthesen und somit auch bei der Gewinnung der sym. Di-n-alkyl-di-phenyl-äthane aus den 1<sup>1</sup>-Halogen-n-alkyl-benzolen als Zwischenprodukte unbeständige polymolekulare Verbindungen bilden.

8. Die bisweilen beobachtete Passivität des Natriums gegen die Halogenide verschwindet, wenn durch energisches Schütteln des Natriums mit dem Halogenid (oder auch mit seiner Lösung) die sich auf der Oberfläche des Natriums bildende Schutzschicht mechanisch zerstört wird.

9. Zugleich mit der Anwendung des in 8. angegebenen Verfahrens werden die Grenzen der Anwendung der Wurtz-Fittigschen Methode erweitert, und die Ausbeute des normalen Reaktionsprodukts in den Fällen verbessert, wo bis jetzt bei erhöhter Temperatur mit Natrium auf Halogenide eingewirkt wurde. Es erweist sich nämlich, dass diese Reaktionen auch bei 0° und bei niedrigeren Temperaturen ausgeführt werden können.

10. Bei der Einwirkung des Natriums auf die 1<sup>1</sup>-Halogen-alkyl-benzole bilden sich die d,l- und meso-Formen der sym. Di-n-alkyl-di-phenyl-äthane in ungleichen Mengen und folglich auch mit ungleichen Geschwindigkeiten.

11. Die Geschwindigkeiten, mit denen sich die beiden Modifikationen dieser Kohlenwasserstoffe bilden, stellen eine Funktion der sterischen Beziehungen der Atomgruppen bzw. der Atome dar, welche sich um beide asymmetr. Kohlenstoffatome gruppieren.

12. Die relativen Geschwindigkeiten, mit welchen sich in einem und demselben Lösungsmittel (Benzol) eine jede der beiden Modifikationen der sym. Di-n-alkyl-di-phenyl-äthane bildet, wechseln zugleich mit der molekularen Konzentration des Ausgangshalogenids und hängen somit von der Natur des Lösungsmittels ab.

13. Die flüssige Modifikation (d,l-Form) der sym. Di-n-alkyl-di-phenyl-äthane geht beim Erhitzen mit einem Katalysator (Jod) bei 230—300° glatt in die feste (meso-Form) über und umgekehrt, weshalb sich, unabhängig von der Ausgangsmodifikation, nach einer be-

stimmt Zeit ein und dasselbe, aus beiden Formen zusammengesetzte System des dynamischen Gleichgewichts bildet.

14. Die beiden Modifikationen der erwähnten Kohlenwasserstoffe reagieren mit Brom unter der Einwirkung der direkten Sonnenstrahlen, wobei bei einem Kohlenwasserstoffe die flüssige (d,l-Form), bei dem andern die feste Modifikation (meso-Form) leichter reagiert.

15. Zugleich mit dem Anwachsen der Zahl der Kohlenstoffatome in den n-Alkylgruppen verringert sich die Fähigkeit der beiden Modifikationen der sym. Di-n-alkyl-di-phenyl-äthane, mit Oxydationsmitteln zu reagieren.

16. Der sterische Faktor beeinflusst die Siedetemperaturen der d,l- und meso-Form der erwähnten Kohlenwasserstoffe in geringem Masse oder praktisch überhaupt nicht, wohl aber den Aggregatzustand (Schmelztemperatur) und die Löslichkeit dieser Kohlenwasserstoffe, und zwar in ungewöhnlich hohem Masse.

17. Die Schmelztemperaturen der kristallinen Modifikationen (meso-Formen) sinken mit dem Anwachsen der n-Alkylgruppen, und zwar periodisch.

18. Periodisch sinken mit der Verlängerung der n-Alkylgruppen auch die Schmelztemperaturen der Semikarbazide der bei der Oxydation beider Modifikationen der sym. Di-n-alkyl-di-phenyl-äthane gewonnenen n-Alkyl-phenyl-ketone.

19. Im Gegensatz zum Anwachsen der spez. Gewichte der normalen Kohlenwasserstoffe der Fettreihe (Paraffine) mit der Zunahme der Molekulargewichte verringern sich die spez. Gewichte der flüssigen Modifikationen der sym. Di-n-alkyl-di-phenyl-äthane mit der Vergrößerung der Molekulargewichte dieser Kohlenwasserstoffe.

20. Der Vergleich der gefundenen molekularen Refraktionen der flüssigen Modifikationen der sym. Di-n-alkyl-di-phenyl-äthane mit den berechneten zeigt, dass streng optisch normal nur der erste Repräsentant der Reihe, das sym. Di-methyl-di-phenyl-äthan (flüssige Modifikation) ist, dass aber bei den weiteren Gliedern der Reihe die optische Exaltation zu beobachten ist, die sich zugleich mit dem Anwachsen der n-Alkylgruppen vergrößert.

21. Behandelt wird die Frage über den Mechanismus der Razemisation, und eine Erklärung dieses Mechanismus vom Gesichtspunkt der chemischen Theorie der Katalysis wird gegeben.

22. Die Razemisierung und die optische Inversion (Waldensche

Umkehrung, werden von einem allgemeinen Standpunkt als zwei im Prinzip identische Phänomene betrachtet.

23. Es wird eine Anwendung der physikalisch-chemischen Analyse gegeben, und zwar eine neue Methode zur Bestimmung der räumlichen Konfiguration jener Verbindungen, deren Molekül zwei strukturell gleiche asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, und nach dieser Methode wird die Konfiguration beider Modifikationen der synthetisch hergestellten sym. Di-n-alkyl-di-phenyl-äthane bestimmt.

24. Gewonnen wird eine ganze Reihe neuer organischer Stoffe, deren Struktur bewiesen wird und deren Eigenschaften erforscht werden.

Rīga, Chem. Laborat. d. Universitāt.

(Der. Fakultāt vorgelegt d. 30. Oktober 1929).

## S a t u r s

### Vispārīgā daļa.

Ievads . . . . .	145—151
I. Sim. di-n-alkil-di-fenil-etanu sinteze . . . . .	151
A. Natrija iedarbība uz 1 <sup>1</sup> -halogen-n-alkil-benzoliem no teo- retiskā viedokļa . . . . .	151—155
B. Izejas vielu iegūšana . . . . .	155
C. Natrija iedarbība uz 1 <sup>1</sup> -halogen-n-alkil-benzoliem un Wurtz- Fittig'a metodes pārveidošana tās praktiskajā pielietošanā . . . . .	155—157
D. Reakcijas normālie un blakus produkti un to struktūras pierādīšanas metodika . . . . .	157—159
II. Sim. di-n-alkil-di-fenil-etanu šķidrās un cietās modifikācijas konfigurācija . . . . .	159
A. Metodes izvēle konfigurācijas noteikšanai . . . . .	159—160
B. Konfigurācijas noteikšana pēc fizisko-ķīmiskās analīzes metodes . . . . .	160—168
III. Jautājums par sim. di-n-alkil-di-fenil-etanu šķidrās modifikāci- jas (d,l-formas) racemijas iespējamību . . . . .	168—169
IV. Sim. di-n-alkil-di-fenil-etanu d,l- un meso-formas veidošanās relatīvie ātrumi . . . . .	169
A. Veidošanās relatīvo ātrumu iekšējie faktori . . . . .	169—170
B. Veidošanās relatīvo ātrumu atkarība no molekularās haloge- nīda koncentrācijas . . . . .	170—171
V. Sim. di-n-alkil-di-fenil-etanu šķidrās modifikācijas (d,l-formas) pāriešana cietajā (meso-formā) un šīs reakcijas apgriezeniskais raksturs . . . . .	171—173
VI. Par sim. di-n-alkil-di-fenil-etanu d,l- un meso-formas savstarpējo pāreju (racemizācijas) mehānismu . . . . .	173—176
VII. Sim. di-n-alkil-di-fenil-etanu fizikālās īpašības . . . . .	176
A. Kušanas un viršanas temperatūra un specifiskais svars . . . . .	176—179
B. Sim. di-n-alkil-di-fenil-etanu d,l- un meso-formas šķīsta-	



	mība . . . . .	179—181
	C. Sim. di-n-alkil-di-fenil-etanu šķidro modifikāciju (d,l-formu) molekulāra refrakcija . . . . .	181—182
VIII.	n-Alkil-fenil-ketonu un to semikarbazonu fizikalās konstantes	182—184
IX.	Sim. di-n-alkil-di-fenil-etanu dažas ķīmiskās īpatnības . . . . .	184
	A. Izturēšanās pret oksidētājiem . . . . .	184
	B. Izturēšanās pret bromu . . . . .	184
	<b>Eksperimentālā daļa.</b>	
I.	Par sim. di-n-propil-di-fenil-etanu (4,5-di-fenil-oktanu) un tā stereoisomeriju . . . . .	185
	A. <sup>1</sup> -Chlōr(brom)-n-butil-benzola iegūšana . . . . .	185—187
	B. Nātrija iedarbība uz <sup>1</sup> -brom- un <sup>1</sup> -chlōr-n-butil-benzolu . . . . .	187—197
	C. Sim. di-n-propil-di-fenil-etana veidošanās divās stereoisomerās modifikācijās pie broma, resp., chlōra atņemšanas no <sup>1</sup> -brom(chlōr)-n-butil-benzola ar nātriju . . . . .	197
	D. Šķidrā di-n-propil-di-fenil-etana pārvešana cietā un otrādi	198
	E. Sim. di-n-propil-di-fenil-etana šķidrās un cietās modifikācijas konfigurācijas noteikšana . . . . .	198—201
II.	Par sim. di-n-butil-di-fenil-etanu (5,6-di-fenil-dekanu) un tā stereoisomeriju . . . . .	201
	A. <sup>1</sup> -Chlōr-n-amil-benzola iegūšana . . . . .	201—202
	B. Nātrija iedarbība uz <sup>1</sup> -chlōr-n-amil-benzolu . . . . .	202—210
	C. Sim. di-n-butil-di-fenil-etana veidošanās divās stereoisomerās modifikācijās pie nātrija iedarbošanās uz <sup>1</sup> -chlōr-n-amil-benzolu . . . . .	210
	D. Šķidrā sim. di-n-butil-di-fenil-etana pārvešana cietā un otrādi . . . . .	210—211
	E. Sim. di-n-butil-di-fenil-etana šķidrās un cietās modifikācijas konfigurācijas noteikšana . . . . .	211—212
	F. Broma iedarbība uz sim. di-n-butil-di-fenil-etana d,l- un meso-formu zem tiešo saules staru iespaida . . . . .	213
III.	Par sim. di-n-heksil-di-fenil-etanu (7,8-di-fenil-tetradekanu) un tā stereoisomeriju . . . . .	213
	A. <sup>1</sup> -Chlōr-n-heptil-benzola iegūšana . . . . .	213—215
	B. Nātrija iedarbība uz <sup>1</sup> -chlōr-n-heptil-benzolu . . . . .	215—223
	C. Sim. di-n-heksil-di-fenil-etana veidošanās divās stereoisomerās modifikācijās pie nātrija iedarbošanās uz <sup>1</sup> -chlōr-n-heptil-benzolu . . . . .	223—224
	D. Šķidrā sim. di-heksil-di-fenil-etana pārvešana kristalliskā un šīs reakcijas apgriezeniskais raksturs . . . . .	224
	E. Sim. di-n-heksil-di-fenil-etana šķidrās un cietās modifikācijas konfigurācijas noteikšana . . . . .	225—226
	F. Broma iedarbība uz sim. di-n-heksil-di-fenil-etana d,l- un meso-formu tiešo saules staru iedarbībā . . . . .	226
	Gala vārds . . . . .	226—227
	Saisinājumi . . . . .	227
	Z u s a m m e n f a s u n g . . . . .	228—231

Par sēra fluorīdu  $S_2F_2$ 

Kārlis Štrenīks  
(Carl Strenk)

## I. Vēsturisks ievads.

Pirmie ziņojumi par sēra fluorīdiem mums nāk no diezgan seniem laikiem: jau Dumas's<sup>1)</sup> esot destilācijas ceļā ieguvis no  $PbF_2$  vai  $HgF_2$  ar sēru kādu fluorīdu, kuŗa sastāvs netika noteikts. Tāļak Pfaundler's<sup>2)</sup> ziņo par fluorīdu no  $PbF_2$  un sēra, kam viņš dod formulu  $SF_4$ . Diemžēļ šie dati nav kontrolējami: par Dumas's attiecīgā literatūra netiek pavisam minēta, un Pfaundler'a apcerējums „Zur Kenntniss einiger Fluorverbindungen“ atrodams grūti pieejamā vietā.

1871. gadā G. Gore's<sup>3)</sup> pētīja sudraba fluorīda reakcijas; starp citu viņš šo vielu sakarsēja ar sēru: kūstošais  $Ag_2F_2$  ātri reaģē ar sēru, pie kam rodas kāds sēra fluorīds un sudraba sulfīds. Šis sēra fluorīds ir, pēc Gore'a, smags, bezkrāsains tvaiks, saēd stikļu un kūp gaisā; tam piemīt raksturīga smaka, līdzīga maisījumam no sēra chlorīda  $S_2Cl_2$  un sēra dioksīda. Šī gāze pie  $0^\circ$  un atmosfāiras spiediena nav kondensējama. Analitisku datu par šo fluorīdu trūkst.

1902. g. parādījās plašs H. Moissan'a un P. Lebeau'a<sup>4)</sup> apcerējums par sēra fluorīdiem un oksīfluorīdiem. Šiem pētniekiem izdevās iegūt sēra hekso-fluorīdu, kas līdz šim ir visplašāki aprakstītais savienojums starp sēru un fluoru.

Viņi varēja pierādīt, ka sērs savienojas ar fluoru jau parastā temperatūrā: ja sausu halogenu laiž pār sēru, kas atrodas vaŗa silītē, sērs sadeg ar liesmu, pie kam rodas gāžu maisījums, sastāvošs no diviem komponentiem: abas sastāvdaļas nereaģē ar ūdeni, bet vienu no tām arī kalija sārms neabsorbē, otru turpretim absorbē pilnīgi. Gāze, kas izturas indiferenti pret sārmu, izrādījās par sēra

heksa-fluorīdu; tā ir bezkrāsaina viela, bez smakas, nedeg un neuztur degšanu. Pie apmēram  $-55^{\circ}$  tā kondensējas baltā, kristalliskā masā, kušanas kušanas punkts atrodas nedaudz virs tās viršanas punkta. Udens to izšķīdina ļoti mazā mērā, turpretī absolūtā alkohola tā šķīst drusciņ labāk.

Pārsteidza jaunās gāzes ķīmiskās īpašības: šis savienojums no diviem elementiem, no kuriem katrs atsevišķi tik enerģiski reaģē ar citām vielām, izturas indiferenti gandrīz pret visiem ķīmiskiem reaģentiem; to varētu šini ziņā salīdzināt ar slāpekli. Tikai elektriskā dzirkstele spējīga izsaukt reakcijas starp sēra heksa-fluorīdu un citām vielām. No īpašībām, kas mūs te interesē sakarā ar turpmāko, bez jau minētām, ir svarīgas sekošās: stikls netiek saēsts ne parastā temperatūrā, ne karsēšanā gandrīz līdz stikla kušanai; tomēr elektriskā dzirkstele sadala gāzi, pie kam stikla virsma paliek blāva, un dzīvsudraba virsma tiek pārklāta ar plēvīti. Sērs savā kušanas temperatūrā uz šo fluorīdu neiedarbojas; turpretī, gāzi karsējot ar sēra tvaikiem pie augstākās temperatūras, dabūjami zemāki sēra fluorīdi, kas ātri reaģē ar stiklu, radīdami, starp citu,  $\text{SiF}_4$  un  $\text{SO}_2$ .

1911. g. O. Ruff's un A. Heinzelmann's<sup>5)</sup> pagatavoja ūran-heksa-fluorīdu, kas dod ar sēru bezkrāsainu gāzi ar smaku, kas atgādina  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , un kondensējās šķidrā gaisā par baltu pulverveidīgu masu. Pie  $-130^{\circ}$  šī masa sakusa bezkrāsainā šķīdumā, kuša viršanas temperatūra izrādījās  $-40^{\circ}$ . Analīze nedeva noteiktus skaitļus, kaut gan varēja pieņemt, ka bija radies jauns sēra fluorīds.

1916. g. O. Ruff's<sup>6)</sup> nodarbojās ar fluora iegūšanu ķīmiskā ceļā un pētīja pie tam arī reakciju starp  $\text{PbF}_2 \cdot 3\text{KF}$  un sēru: abas vielas karsējot platīnas caurulē līdz apm.  $400^{\circ}$ , Ruff's dabūja nelielos daudzumos kādu gāzi ar ķīpoku smaku, kas kondensējās šķidrā gaisā par baltu pulveri; tas sakusa par iedzeltēnu šķīdumu, bet pie tam notika sadalīšanās ar sēra atdalīšanu. Bija manāms, ka šo sadalīšanos paātrināja stikla sienas. Ruff's ir tanis domās, ka te darišana ar to pašu produktu, kas rodas, iedarbojoties ar sēru uz ūran-heksa-fluorīdu.

1918. g. O. Ruff's un G. Bahlau's<sup>7)</sup> pagatavoja bezūdens merkuri-fluorīdu un starp citu pētīja tā iedarbību uz sēru; pie  $120^{\circ}$  reakcija vēl nenotiek, bet tālāk karsējot, izdalās bezkrāsaina gāze, bez smakas, kas ātri sadalās pie trauka stikla sienām, atdalīdama elementāro sēru.

1923. g. parādījās pirmais M. Centnerszwer'a un C. Strenk'a<sup>8)</sup>

ziņojums par sēra fluorīdu  $S_2F_2$ . Pētījumu pamatā likta vecā G. Gore'a reakcija. Ja mēģinājumu stobriņā ļauj sēram iedarboties uz sudraba fluorīdu, var kvalitatīvi novērot sekošo: no izkausētas masas izdalās smaga migla, kas ož pēc  $S_2Cl_2$  un  $SO_2$ , kā jau G. Gore's aizrādīja. Pie tam stobriņa sienas pārklājas ar elementāru sēru, un stikls tiek saēsts. Ar ūdeni saslapināts irbulis, turēts pie mēģin. stobriņa vaļējā gala, pastiprina šo miglu; ūdens pie tam pieņem stipri skābu reakciju. Ja saslapinām ar ūdeni stobriņa malu, tur izdalās sēra plēvīte. Mēģinājumi, kuļos pēc iespējas gaisa mitrums bija izslēgts un abas izejvielas ilgu laiku bija stāvējušas virs  $P_2O_5$ , rādīja, ka radušās viela ir bezkrasaina gāze un dod miglu tikai ar mitru gaisu. Ūdens un sārms šo gāzi pilnīgi absorbē; pie tam izdalās sērs, un šķīdumā var konstatēt fluor-ionu un sulfīt-ionu.

Tā kā pēc ķīmijas grāmatu datiem  $S_2Cl_2$  ar ūdeni sadalās pēc nolidzinājuma  $2S_2Cl_2 + 2H_2O = 4HCl + SO_2 + 3S^*$ ), autori pieņēma, ka gāze, kas izdalās no sudraba fluorīda maisījuma ar sēru, ir pēc analogijas spriežot  $S_2F_2$ , kā sadalīšana ar ūdeni notiek pēc reakcijas  $2S_2F_2 + 2H_2O = 4HF + SO_2 + 3S$ .

Lai šo pieņēmumu vairāk pamatotu, autori izdarīja vairākas blīvuma noteikšanas. Iepriekš evakuēta kolbiņa, ar 67,22 ccm tilpumu, tika pildīta ar gāzi līdz atmosfāras spiedienam un nosvērta. Izejot no atrastā svara (0,2930 g), var pēc gāžu likumiem aprēķināt litra svaru un molekulsvaru. Pirmais izrādījās 4,36 g un pedējais 97,70. Otrā mēģinājumā pildīja kolbiņu tikai līdz spiedienam 418 mm. Gāzes svārs bija 0,1715 g, no kam litra svārs aprēķināts 4,33 g un molekulsvārs 96,96 ( $S_2F_2 = 102,12$ ). Starpību starp atrastiem skaitļiem un teorētisko autori izskaidroja ar sēra dioksīda klātbūtni, jo pie toreizējas diezgan primitīvās aparātūras nebija izslēgts, ka gāisa skābeklis piedalījās reakcijā, radīdams ar sēru  $SO_2$ .

Kvantitatīvai analīzei izlietoja kolbiņā no pedēja mēģinājuma atrodos 0,1715 g gāzes. Kolbiņas galu ielika kalija sārma un atvēra aizgriezni, pie kam tā gandrīz pilnīgi piepildījās ar šķīdumu, atstājot tikai gāisa burbulīti. No agrākā saprotams, ka šīnī operācijā izdalījās elementārais sērs. Pieņemot, ka gāze ir  $S_2F_2$ , kalija sārma iedarbības reakcija būtu sekoša:  $2S_2F_2 + 6KOH = 4KF + K_2SO_3 + 3S + 3H_2O$ . Šķīdumu ievietoja ķīmiskā glāzē, oksidēja ar ūdeņraža peroksīdu, nofiltrēja no sēra, neutralizēja un pie-

\* ) Istenībā reakcija daudz sarežģītāka.<sup>o)</sup>

leja kalcija chlōridu. Nogulsni  $\text{CaF}_2 + \text{CaSO}_4$  nosvēra, apstrādāja ar koncentrētu sērskābi un atrada svāra pieaugumu. Aprēķins deva 0,1238 g  $\text{CaF}_2$  un 0,0246 g  $\text{CaSO}_4$ , kas atbilst 0,0603 g fluora un 0,0058 g sēra. Nofiltrēto un pie kolbiņas sienām palikušo sēru oksidēja ar kūpošu slāpekļskābi un savienoja šo šķidrumu ar  $\text{CaF}_2 + \text{CaSO}_4$  nogulsnes filtrātu. Nogulsnēšana ar barija chlōridu deva 0,7574 g  $\text{BaSO}_4 = 0,1040$  g sēra. Analizētās gāzes sēra kopsaturs bija tāpēc 0,104 g + 0,0058 g = 0,1098 g. Rezultāti sekošie:

0,1715 g vielas: 0,1098 g S = 64,04% S.  $\text{S}_2\text{F}_2$ : 62,78% S.  
0,0603 g F = 35,17% F. 37,22% F.

Pamatojoties uz minētiem mēģinājumiem, autori nāca pie slēdziena, ka sēram iedarbojoties uz sudraba fluorīdu, norisinās reakcija  $\text{Ag}_2\text{F}_2 + 3\text{S} = \text{Ag}_2\text{S} + \text{S}_2\text{F}_2$ .

1925. g. parādījās to pašu autoru otrais ziņojums<sup>10)</sup> par  $\text{S}_2\text{F}_2$  iegūšanu un tā īpašībām. Aparātūra bija pilnīgāka un to varēja labi evakuēt. Visi pirmā ziņojumā minētie dati izrādījās par pareiziem. Bet nāca klāt arī jauni interesanti novērojumi: ja gāzi ievada sausā evakuētā kolbā, dažās minūtēs izdalās pie trauka sienām bieza elementārā sēra nogulsne. Ja tagad gāzi atstāj traukā ilgāku laiku un tad ievada citā kolbā, nekādas turpmākas sadalīšanās nav, un stikls paliek bez pārmaiņām. Šī „tirīta“ gāze arī vairs neiedarbojas uz dzīvsudrabu, kamēr iepriekšējā gāze saed stiklu un reaģē uz dzīvsudrabu, kas pie tam pārklājas ar melnu sulfīda kārtu. Tad izmeklēja gāzes iedarbību uz kaučuku: izrādījās, ka patentgumijas gabaliņš pēc 12 stundām bija vulkanizēts. Arī uz fizioloģisko iedarbību grieza vēribu: ilgāka sēra fluorīda ieelpošana rada grūtības; ātra dziļa ieelpošana nav iespējama, krūtīs strādā tikai ar maziem grūdeniem. Divas peles, kas atradās gaisā, kam bija piemaisīts 1% gāzes, nobeidzās pēc 10 līdz 15 minūtēm.

Divas molekulsvara noteikšanas deva mazākus skaitļus, nekā minēts pirmā ziņojumā, un proti 93,0 un 94,6.

„Tirīta“ gāze kondensējas šķidrā gaisā par sniegbaltu masu, kas kūstot pārvēršas pilnīgi skaidrā, bezkrāsainā šķidrumā. Šķidrums blīvums pie  $-100^\circ$  izrādījās apmēram 1,5 g/cm, un viršanas temperatūra  $-99^\circ$ . Gāzes analīze šoreiz netika izdarīta, jo pastāvēja varbūtība, ka tā bez  $\text{S}_2\text{F}_2$  satur arī zemākus fluorīdus.

Darbā par rūtēnija penta-fluorīdu tā autori O. Ruff's un E. Vidic's<sup>11)</sup> piedev arī šās vielas reakciju ar sēru: rūtēnija fluorīdu pār-



klāja ar sēru un karsēja stikla caurulē slāpekļa straumē. Apmēram pie 300° sākās enerģiska reakcija, saistīta ar stipru gāzes izdališanos. Šķidrā gaisā gāze kondensējās un deva baltu masu, kas pilnīgi izgaroja parastā temperatūrā. Kalija sārms šo savienojumu neabsorbēja. Autori domā, ka attīstītā gāze bija sēra heksa-fluorīds.

1929. g. O. Ruff's un J. Fischer's<sup>12)</sup> lika sēram iedarboties uz  $J_2F_6$ : reakcija norisinās jau istabas temperatūrā un dod dzeltēnbrūnu vielu ar nedaudz  $SF_6$ . Karsējot produkts paliek tumšši-brūns un izdala baltus tvaikus: pēc autoru domām, maisījumu no  $J_2F_4$  ar kādu nepazīstamu sēra un fluora savienojumu.

Ar šķidru vārošu sērūdeņradi  $J_2F_6$  reaģē ar liesmu: starp citiem produktiem rodas bezkrāsaina gāze, kas iedarbojoties uz ūdeni, dod sēra nogulsni. Autori domā, ka tā, varbūt, esot tā pati gāze, kuŗu M. Centnerszwer's un C. Strenk's ieguva no sudraba fluorīda un sēra, un kuŗas viršanas punkts atrasts pie  $-99^\circ$ . Pēc viņu domām, tāda viršanas temperatūra neesot domājama, jo  $SF_6$  vāras pie  $-55^\circ$  un fluormolekulas gaistība samazinās, ja negatīvo komponentu skaits top mazāks. Turpreti lielāka varbūtība esot, ka šai gāzei piedero ties formula  $SF_4$ , kādu formulu M. Centnerszwer's un C. Strenk's arī esot diskutējuši. (Abos pēdejo autoru ziņojumos formula  $SF_4$  pavisam netiek minēta!).

Tanī pašā 1929. gadā parādījās J. Fischer'a un W. Jaenckner'a<sup>13)</sup> iepriekšējs ziņojums par sēra-4-fluorīdu,  $SF_4$ . Par izejvielu autori lietoja kobalt-3-fluorīdu, kuŗu var samērā viegli pagatavot. Jau parastā temperatūrā  $CoF_3$  enerģiski reaģē ar sēru, kāpēc vajadzēja maisījumu atšķaidīt ar laukšpata pulveri. Reakcija notiek galvenā kārtā pēc nolidzinājuma  $4CoF_3 + S = 4CoF_2 + SF_4$ . Aparātūra bija no kvarca, jo gāze iedarbojas uz stiklu, pie kam pēdejšais pārklājas ar sēra kārtu. Frakcionētā destilēšanā tīrītās gāzes molekulsvars izrādījās 107 ( $SF_4 = 108$ ), analīze deva 30,1% S un 69,7% F pret teorētiskiem 29,7% S un 70,3% F. Gāze bezkrāsaina, kondensējās pie  $-40^\circ$  zem atmosfāiras spiediena par dzidru kā ūdens viegli kustīgu šķidrumu, un sasalst pie  $-124^\circ$ . Smaka atgādina  $S_2Cl_2$  un izsauc stipru klepu. Tīrais  $SF_4$  nereaģē ar sausu stiklu (netīritais  $SF_2$  to dara), turpreti iedarbojas uz dzīvsudrabu, kas pie tam pārklājas ar melnu kārtu. Ūdeni tas šķīst, neatdalīdams sēru. Starp citu, gāze pastāvīga pret parafinēļu, gumiju un sēru.

## II. Vakuuma aparātūra pēc A. Stock'a.

Lai būtu iespējams gāzes pamatīgi izmeklēt, tika konstruēta universālaparātūra pēc prof. A. Stock'a<sup>14)</sup> aizradījumiem: tā ir slēgta stikla daļu sistēma, kuŗu lietderīga kombinācija dod iespēju sadalīt vakuumā gāzu maisījumus frakcionēta destilēšanā un kondensācijā, pilnīgi tīrīt šo maisījumu sastāvdaļas, un noteikt ar vienu un to pašu gāzes paraugu galvenākās fizikālās konstantes, kā blīvumu gāzejadā stāvoklī, blīvumu šķidrā stāvoklī, viršanas un kušanas temperatūras. Tāpat var uzņemt tvaika spiediena likni kā no šķidrās, tā arī no cietās gāzes. Tā kā A. Stock's publicējis tikai savas aparātūras shematisku zīmējumu un vienu fotografiju, tad nebūtu lieki tuvāk aprakstīt Latvijas Universitātes neorganiskās ķīmijas laborātorijā izbūvēto aparātūru, kuŗu vēlāk vēl paplašinās, un kuŗai piebūvētas dažas daļas, kas trūkst A. Stock'a oriģinālā aparātūrā. Apraksts attiecas uz trimetriskā projekcijā uzzimēto daļu sakārtošanu; aparātūras isto izskatu sniedz pieliktās fotografijas..

**Evakuācijas ierīce.** A. Stock's savos darbos runā par destilēšanu augstvakuumā; tas nav gluži pareizi, jo ar evakuēšanai lietoto Vollmer'a pumpi var sasniegt tikai apm. 0,001 mm. Evakuācijas ierīce sastāv no priekšpumpja (eļļas pumpis, kas deva tikai 4—6 mm) un Vollmer'a pumpja no stikla. Modeļi ar elektrisku sildīšanu nebija piemēroti, jo nevarēja izvairīties no dzīvsudraba vietējās pārkarsēšanas un sitieniem pret stiklu; tādā ceļā vienu pumpi pat sāsita. Ļoti labi strādāja turpretī modelis ar gāzes sildīšanu (riņķveidīga Bunsen'a liesma), kas pareizi regulēts, deva pavisam mierīgu dzīvsudraba viršanu bez pārkarsēšanas..

Pirms visas vakuuma aparātūras evakuēšanas izpumpē gaisu, cik pilnīgi tik iespējams, no lielās pudeles VV (tilpums apmēram 10 l), kuŗu var ieslēgt kā priekšvakuumu, un kas dod iespēju vēlāk izslēgt priekšpumpi. Šim nolūkam atveŗ aizgriežņus H-1, H-2, H-5, H-6 un ventīļus V-1, V-3 un V-4; H-3 un H-4, V-2, V-5 un V-6 paliek slēgti. Vollmer'a pumpi sāk sildīt, un tad evakuē ar eļļas pumpi caur H-1 un H-2; evakuēšanas gaitu novēro manometros M-1, M-2 un M-3. Pēc apm. 4 mm spiediena sasniegšanas aizveŗ V-1 un H-5: Vollmer'a pumpis sāk darboties un izsūc gaisu no VV caur H-6, a, V-4, b un V-3; izsūktais gaiss tiek izpumpēts ar priekšpumpi caur H-2 un H-1. Sasniegto vakuumu var nolasīt pie McLeod'a ML. Tad aizveŗ H-6 un V-4.

Lai tagad evakuētu visu vakuuma aparāturu, atver visus ventīļus, izņemot V-2 un V-4, kā arī aizgriezņus H-1, H-2 un H-7\*); tad laiž darbā pumpjus, un kad visā sistēmā iestāties spiediens 4 mm, aizver V-1: Vollmer'a pumpis sāk darboties, un evakuēšanu var turpināt vai nu priekšpumpim strādājot, vai arī tā, ka eļļas pumpi izslēdz, aizgriezņus H-2 un H-1 aizver, un, atverot H-5, ieslēdz VV, kas tad izpilda priekšvakuuma lomu. (Ar laiku izpumpētā gāze tānī sakrājas un paaugstina spiedienu, bet tomēr trauku VV var droši lietot tik ilgi, kamēr spiediens (nolasāms pie M-3) sasniedz apm. 10 mm. Tad priekšvakuumu atkal evakuē caur H-6 un V-4 (pie slēgta H-5) cik iespējams pilnīgāki). Ja vakuumparātūrā iestāties vajadzīgais vakuums, slēdz V-3, un visa sistēma tad pilnīgi noslēgta no ārienes.

**Gaisa ielaišana.** Tā kā viena no Stock'a aparātūras raksturīgākām īpašībām ir gāžu apstrādāšana, mitrumu pilnīgi izsleidot, tad gaisam, kas vajadzības gadījumā tiek ielaists sistēmā, jābūt sausam. Šim nolūkam paredzēti divi susināšanas torņi, no kuriem viens pildīts ar  $\text{CaCl}_2$  un otrs ar  $\text{P}_2\text{O}_5$  uz stikla vates. Atverot H-3, var gaisu, atbrīvotu no mitruma un putekļiem, ielaist evakuētā aparātūrā.

**Ventīļi.** Atsevišķu daļu savienošanai lietoti dzīvsudraba ventīļi pēc A. Stock'a<sup>15)</sup>, kas netiek smērēti ar taukiem un tāpēc dod iespēju izmeklēt arī gāzes, kas iedarbojas uz aizgriežņu taukiem. Šo ventīļu konstrukcija izriet no zīmējuma. Visas sānu caurules A savienotas ar kopēju vadu, tā saukto „ventīļu vadu“, kuru savukārt var caur H-4 un H-1 savienot ar eļļas pumpi. Nav vajadzīgs, lai šis vads turētu vakuumu ilgu laiku, tāpēc tā daļu savienošanai var lietot arī gumijas šļūteni. Aizgrieznis ar trijiem ceļiem DH vienmēr iestādīts tā, ka VB savienots ar ventīļu vadu. Ventīļu aizvēršana evakuētā aparātūrā notiek tā, ka griežot aizgriezni VH, ventīļu vadā atrodošais gaiss dzen ventīlī uz augšu dzīvsudrabu, kas savukārt paceļ ventīļa ķermeņus un tos piespiež pie slīpējumiem S. Ja ventīļu vadā būtu vēl vakuums, vajadzīgs tikai savienot daļu VB ar ārējo gaisu caur O, attiecīgi pagriežot aizgriezni DH. Ventīļu atvēršana notiek tā, ka evakuē ventīļu vadu caur H-1 un H-4 un tad atver VH: dzīvsudrabs iekš VB paceļas un abos ventīļa dilbjos krit; pa-

\*) Ventīlis V-4 un aizgrieznis H-6 parasti aizvērti, izņemot gadījumu, ja grib evakuēt priekšvakuuma trauku VV ar Vollmer'a pumpi; ventīlis V-2 arvienu aizvērts; pie tā bija nodomāts pieslēgt Antropoff'a pumpi.

rasti ventīļa ķermeņi pie tam mazliet pielip pie slīpējumiem, bet viegli ventīļam piesitot, tie nokrīt. Pats par sevi saprotams, ka tādu dzīvsudraba ventīļi var atvērt tikai tad, kad abos dilbjos ir gandrīz vienāds spiediens: ja vienā pusē ir vakuums, otra turpreti gāzes spiediens, tad vajag iepriekš šo gāzi kondensēt ar šķidru gaisu, lai spiediens kristu gandrīz līdz nullei; ja gāze nav kondensējama, tad ventīļa atvēršana iespējama, ielaižot gaisu attiecīgā pusē, lai spiedieni būtu vienādi.

Gāžu frakcionēto destilēšanu un kondensēšanu izved caurulē ar bumbiņu KR-1 (bieži arī KR-2, skat. vēlāk) un U-caurulēs U-1, U-2 un U-3. Lai izvestu frakcionētu kondensēšanu, destilējamo gāzi (šķidrā vai cietā stāvoklī) tur tādā temperatūrā, kuņā tā vakuumā pavisam lēni izgaro. Tvaiki iet caur dažām U-caurulēm, kuņu temperatūras dzesēšanas traukos regulē tā, ka pirmā U-caurulē kondensējas vismazāk gaistošā, nākošās U-caurulēs vairāk gaistošās frakcijas, un pēdējā — dzesēta ar šķidru gaisu — viss tas, kas izgāja visām pārējām caurulēm cauri. Atsevišķu U-cauruļu temperatūram jābūt ap 100—120° zemāk, nekā viršanas temperatūra tai sastāvdaļai, kuņu grib kondensēt attiecīgā U-caurulē. Katra bumbveidīga un katra U-caurule savienota ar manometru (zīmējumā nav visi atrodami), lai varētu nolasīt gāzes spiedienu viņās.

Pie ventīļiem V-7, V-10 un V-13 piekausētas litra kolbas K-1, K-2 un K-3, kuņas var uzglabāt gāžu frakcijas neaprobežotu laiku, pilnīgi izslēdzot gaisu un mitrumu. Arī pie šām kolbām pieder manometri (zīmējumā nav); tie atļauj pēc kolbu iepriekšējās kalibrēšanas noteikt kolbā atrodošās gāzes daudzumu, kā arī apreķināt no kolbām izņemtās gāzes tilpumu. Manometri no KR-1, visām U-caurulēm un visām uzglabāšanas kolbām (M-4 līdz M-10) piestiprināti pie vienas skālas.

Volūmmetrs. Precīzai gāžu tilpumu mērošanai paredzētas divas kolbas J-1 un J-2, kuņas var savienot vienu ar otru caur ventīli V-16, un manometrs M-11, kas kopā ar barometru stāv vienā traukā ar dzīvsudrabu. V-17 savieno visu volūmmetru ar pārējo vakuumparatūru. Mērījamo gāzi ar šķidru gaisu iekondensē J-1, kopā ar gāzi ienākušo gaisu izpumpē un slēdz V-17. Skatoties pēc gāzes daudzuma, ļauj tai iztvaicēties vai nu tikai kolbā J-1 (V-16 slēgts!), vai abās kolbās J-1 + J-2 (V-16 vaļā!); kad gāze pieņēmusi istabas temperatūru, nolasa pie M-11 spiedienu. Ja gāzes ieņemtais til-



pums un mēģinājuma temperatūra zināmi, gāzes tilpumu normālos apstākļos var viegli aprēķināt pēc gāžu likumiem.

Gāžu ielaišana E savienota ar volūmetru. Tā sastāv no Jēnas mikro-filtrēšanas tiģeļa no stikla, kuŗa caurule iekītēta ar pi-  
ceīnu caurulē uz volūmetru; tiģeļa platā puse stāv ar savu malu traukā ar dzīvsudrabu. Ja vakuumparatūra evakuēta, dzīvsudrabs tiģeļi stāv līdz filtrēšanas platei, augstāk tas nevar celties, jo plates poras par smalkām, lai laistu dzīvsudrabu cauri. Lai tagad ielaistu gāzi evakuētā volūmetrā un līdz ar to noteiktu tās tilpumu, to ievada ar saliektas caurules palīdzību zem filtra; katrs gāzes burbulis paceļas līdz filtrēšanas platei un tūliņ iesūcas volūmetrī. No dzīvsudraba krišanas manometrā M-11 var novērot gāzes tilpuma pieaugšanu. Ja vajadzīgais tilpums ievests, kolbas J-1 bumbu dzesē ar šķidru gaisu, ar ko gāze kondensējas, un dzīvsudraba stabs manometrā M-11 kāpj uz augšu; bet tā kā kopā ar gāzi ienāk caur E arī gaiss, M-3 nerāda pilnu vakuumu. Atverot V-17, šo gaisu izpumpē, kamēr dzīvsudraba līmeņi M-11 un blakus stāvošā barometrā vienādi. Tad ļauj gāzei izgarot un aprēķina tās tilpumu.

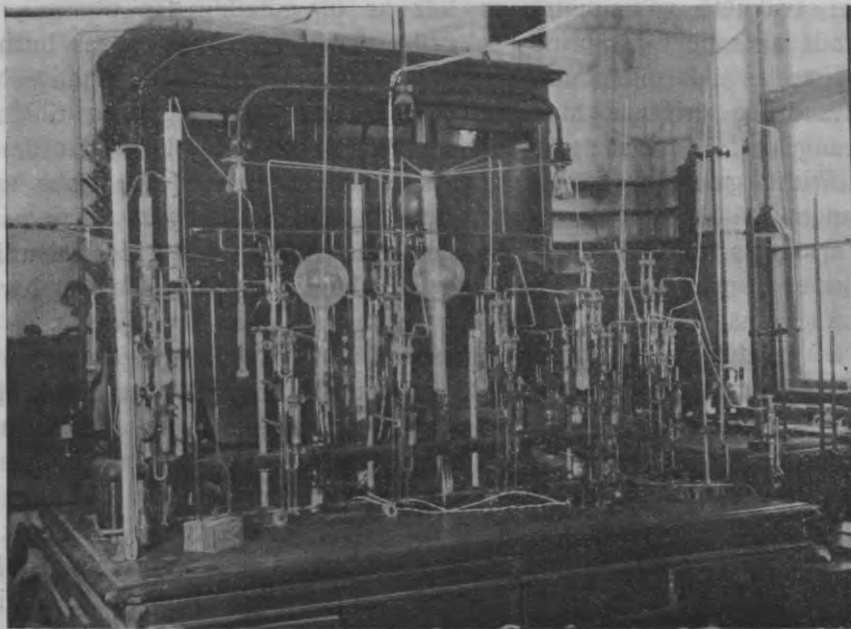
Aparatūras daļa, kuŗu var noslēgt ar V-18, kalpo dažādiem mērķiem. Caurule T, ar tilpumu 2 ccm un dalīta 0,01 ccm, tiek lietota tvaika spiediena mērīšanai: gāzes paraugu iekondensē tajā, dzesejot ar šķidru gaisu. Šķidrā gaisa vietā iestādina T dzesešanas traukā un nolasa tvaika spiedienu ar manometra M-12 palīdzību. Ļaujot dzesešanas šķidrums temperatūrai celties, dabū korespondējošus temperatūras un spiediena datus, un var noteikt tvaika spiediena likni. Temperatūru mērīšanai lieto sevišķus tvaika spiediena termometrus, kuŗu apraksts sekos vēlāk.

Gāzes viršanas punktu nosaka divējādi. Pirmais paņēmiens ir tas, ka dzesešanas šķidrums temperatūru paceļ tik augsti, kamēr tvaika spiediens sasniedz 760 mm. Tomēr tas diezgan neērti, jo spiediens ļoti ātri pieaug viršanas temperatūras tuvumā, un ja attiecīgā momentā neapmaina dzesešanas šķidrumu pret šķidru gaisu, var gadīties, ka dzīvsudraba stabs ceļas par daudz un manometrs tiek bojāts. Drošāks ir otrs ceļš: no trijiem korespondējošiem temperatūras un spiediena datiem sastāda tvaika spiediena formulu (piem. Nernst'a) un no tās izrēķina, kādai temperatūrai atbilst tvaika spiediens 760 mm.

Tanī pašā caurulē T var, saprotams, noteikt arī sasalšanas punktu.



Blīvuma noteikšanai paredzēta kolbiņa DK, kuŗu piestiprina pie aparātūras ar slīpējuma palīdzību (ar piceīnu). Tās tilpums, ieskaitot aizgriežņa kanāli, iepriekš atrasts ar ūdeni. Tas izrādījās 37,10 ccm. Lai atrastu gāzes blīvumu, lieto šādu paņēmienu: kolbiņu DK piestiprina ar slīpējumu un piceīnu, evakuē caur V-18 (aizgrieznis H atvērts!), slēdz H un ielaiž vakuuaparātūrā gaisu; slīpējumu sildot noņem DK, tīrī slīpējumu ar benzolu un sveŗ. Kā

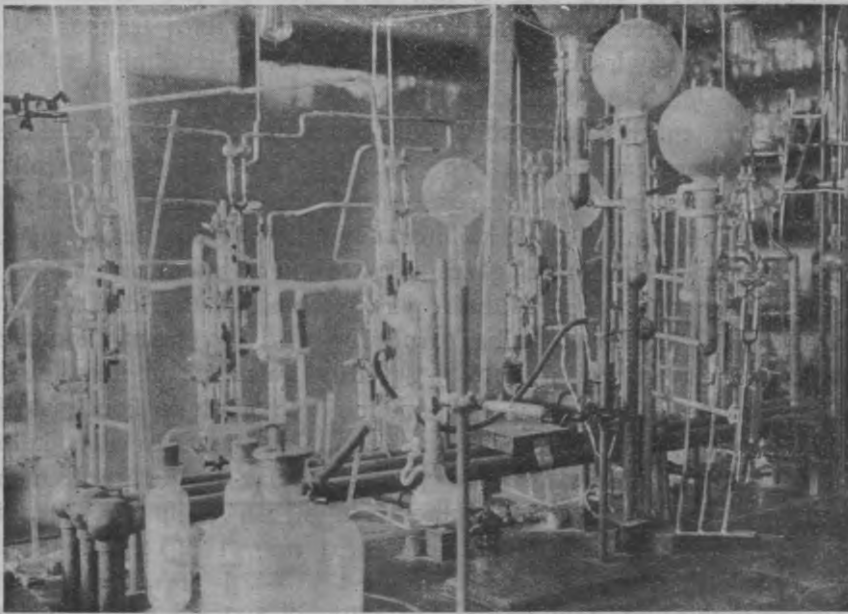


Skats uz vakuu-aparātūru no priekšpuses

pretsvars tika lietota līdzīga kolbiņa ar gandrīz to pašu svaru un to pašu tilpumu, kas deva iespēju lietot kā atsvariņus tikai grama daļas. Pēc svēršanas kolbiņu DK atkal pieliek klāt un evakuē aparātūru caur V-18. Gāzi, kuŗas blīvums noteicams, kondensē ar šķidru gaisu caurulē T, slēdz V-18, atver aizgriezni H un ļauj kondensētai gāzei izgarot. Kad iestājies blīvuma noteikšanai paredzētais spiediens, vai arī, pie maziem gāzes daudzumiem, kad viss izgarojis, slēdz H, kondensē visu palikušo gāzi atkal caurulē T, pēc kam to, atveŗot V-18, var iekondensēt kādā no kolbām 1 līdz 3 uzglabāšanai. Kolbiņu DK

noņem, tīri un sveķ. Tā kā tilpums, temperatūra un spiediens zināmi, gāzes blīvums un tās molekulsvars viegli aprēķināmi.

Var arī nenolasīt spiedienu manometrā M-13, ja ļauj gāzes spiedienam pacelties drusciņ augstāk, nekā patreizējais barometriskais spiediens, un pēc DK noņemšanas pāris reizes atvērt H uz acurirkli, pie kam kolbiņā iestājas atmosfairas spiediens. Pēdējais paņēmieni tikai tad iespējams, ja rīcībā atrodas pietiekoši daudz gāzes.



Skats uz vakuum-aparātūru no pretējās puses

Caurule KR-2 ar vaļējo manometru M-13 paredzēta tvaiku spiedienu mērīšanai arī virs atmosfairas spiediena. Tā savienota caur H-7 ar pārējo aparātūru. Lai ielaistu kādu iekš KR-2 zem spiediena atrodos gāzi ļoti lēni evakuētā telpā pa labi no H-7, šim aizgriežnim divas ievīetas strīpiņas pēc Wohl'a<sup>16</sup>), kas dod iespēju atvērt gluži mazu kapillāru caureju.

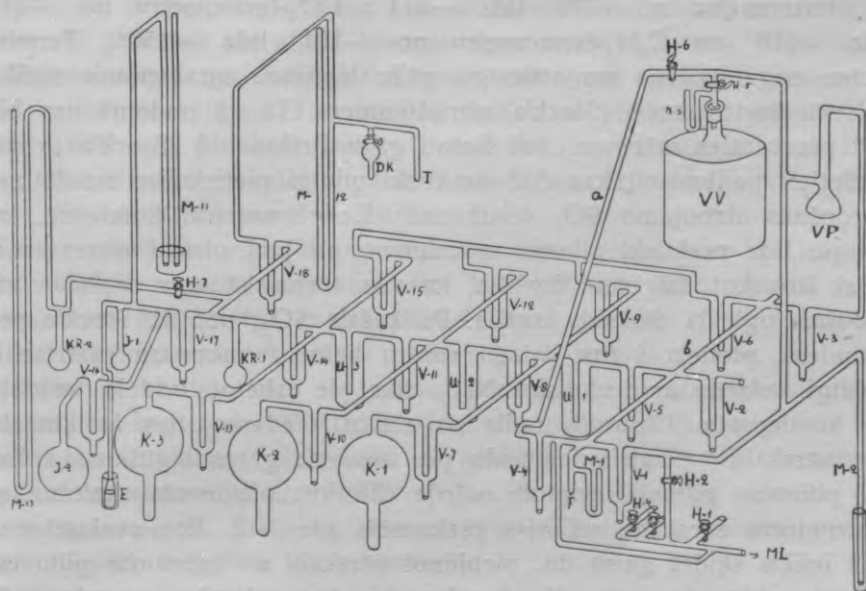
Gāzes tīrības noteikšanai lieto KR-2, iekondensejot ar šķidru gaisu izmeklējamo gāzi, apmainot šķidru gaisu pret dzes. šķidrumu ar konstantu temperatūru un nolasot pie M-13 attiecīgo tvaika

spiedienu. Tad drusciņ atver H-7 un ļauj mazai gāzes daļai ieiet vakuumā pa labi no H-7, slēdz H-7 un gaida, kamēr caurulē KR-2 iestājas līdzsvars starp šķidro un gāzējādo fazi. Līdzsvara iestādīšanu veicina ar KR-2 kratišanu. Ja nolasot manometru M-13 izrādās, ka spiediens palicis tas pats, tas norāda uz izmeklējamās gāzes tīrību.

**Volūmetra un kolbu kalibrēšana.** Volūmetra kalibrēšanai lietota stikla kolba ar aizgriezni (tilpums 337,00 ccm), kuŗa piekausēta pie aparātūras kolbiņas DK vietā. Pēc pilnīgas evakuēšanas slēdz V-17. Tad caur E laiž sēra dioksīdu (no tērauda cilindra) tik ilgi, kamēr gāzes spiediens abos volūmetra traukos (V-16 vajā!) sasniedz gandrīz atmosfairas spiedienu. Viss ievestais sēra dioksīds tika ar šķidru gaisu kondensēts bumbiņā J-1 un gaiss, kas kopā ar SO<sub>2</sub> bij ienācis, izpumpēts. No volūmetra sēra dioksīdu iekondensē kalibrēšanas kolbā. Pēc V-18 slēgšanas ļauj gāzei iztvaikot: izrādās, ka spiediens, kuŗu varēja nolasīt pie manometra M-12, pacēlies līdz 754 mm. Slēdzot kalibrēšanas kolbiņas aizgriezni, tajā ieslēdza precīzi 337,00 ccm gāzes pie 754 mm spiediena un 17,2° (istabas temperatūra). Aparātūrā pāri palikušais sēra dioksīds tika izpumpēts. Kalibrēšanas kolbā atrodošos gāzi no jauna kondensē, atver kolbas aizgriezni, ievieto J-1 šķidrā gaisā un pārdestilē visu gāzi no kalibrēšanas kolbas volūmetrī. Pēc pilnīgas kondensācijas slēdz V-17 un izņem J-1 no šķidrā gaisa. Gāze iztvaiko abās kolbās J-1 un J-2. Kad visa sistēma pieņēmusi istabas temperatūru, manometrs M-11 rādīja 571 mm, temperatūra bij 16°. Tilpums, kuŗu ieņem volūmetrā ievestie 337,00 ccm (754 mm, 17,2°) pie spiediena 571 mm un pie 16°, pēc gāzu likumiem ir 442,1 ccm. Dzīvsudrabs manometrā M-11 pie tam stāvēja pie dalījuma 623 mm. Tā kā katram manometra caurules centimetram bij tilpums 0,385 ccm (jau pirms iebūvēšanas noteikts ar dzīvsudraba palīdzību!), tad bij viegli izzināt volūmetra tilpumu līdz kādam noteiktam dalījumam manometra skalā (šīni gadījumā līdz 90 mm). Bij izdarītas trīs atsevišķas noteikšanas, kuŗu rezultāti ļoti labi saskan: 421,1 ccm — 421,4 ccm — 421,6 ccm. Vidējais skaitlis ir 421,4 ccm: tas ir volūmetra tilpums (J-1+J-2), kad dzīvsudrabs manometrā stāv pie 90 mm. Ja dzīvsudrabs stāv piemēram par *a* centimetriem zemāk, tad pie 421,4 jāpieliek klāt 0,385*a* ccm.

Lai noteiktu J-1 tilpumu, lielākas precizitātes sasniegšanai lielas kalibrēšanas kolbas vietā lietoja mazo kolbiņu DK ar 37,10 ccm. V-16 palika, saprotams, visu laiku slēgts. Kalibrēšana notika tāpat,

kā augšā aprakstīts. Kolbas J-1 tilpums līdz dalījumam 90 mm pie manometra izrādījās 62,30 ccm.



Vakuuma-aparātūras schēmatiskais attēls

Volūmetrs bij ļoti rūpīgi jākalibrē, jo tas paredzēts gāzu tilpumu precīzai mērīšanai. Tāda precīzitate turpretī nav vajadzīga uzglabāšanas kolbu kalibrēšanai, jo tur var apmierināties ar lielāko kļūdu tilpuma noteikšanā. Tāpēc viņu kalibrēšanu izdara vienkāršāk: volūmetrā noslēgts un izmērīts gāzes tilpums ievests pēc rindas katrā no trim uzglabāšanas kolbām K-1, K-2 un K-3, un katru reizi, pēc gāzes iztvaicēšanas, attiecīgā manometrā nolasīts spiediens. Tā kā manometru cauruļu tilpums ļoti mazs samērā ar kolbu tilpumiem, tad pavisam nav ņemams vērā, vai dzīvsudrabs manometros stāv augsti vai zemu. Izrādījās, ka K-1 tilpums ir 1150 ccm, K-2 — 1300 ccm un K-3 — 1290 ccm. Tā tad milimetrs spiediena kolbā K-1 atbilst 1,5 ccm, kolbā K-2 — 1,7 ccm un kolbā K-3 arī 1,7 ccm. Nolasot kolbā atrodošās gāzes spiedienu, katrā laikā iespējams noteikt uzglabātās gāzes tilpumu.

Termometri. Kā mērošanas instrumenti zemām temperatūrām lietoti vienīgi pēc A. Stock'a pašizgatavoti tvaika spiediena termo-

metri. Tie pildīti ar sekošām gāzēm: 1)  $\text{SO}_2$ , 2)  $\text{NH}_3$ , 3)  $\text{HCl}$ , 4)  $\text{CO}_2$  un 5)  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Šos termometrus var lietot no  $-7^\circ$  līdz  $-150^\circ$ :  $\text{SO}_2$ -termometru no  $-7^\circ$  līdz  $-53^\circ$ ;  $\text{NH}_3$ -termometru no  $-27^\circ$  līdz  $-77^\circ$ ;  $\text{HCl}$ -termometru no  $-75^\circ$  līdz  $-111^\circ$ ;  $\text{CO}_2$ -termometru no  $-78^\circ$  līdz  $-110^\circ$  un  $\text{C}_2\text{H}_4$ -termometru no  $-101^\circ$  līdz  $-150^\circ$ . Termometru pagatavošana un attiecīgo gāžu iegūšana un tīrīšana notika galvenā kārtā pēc A. Stock'a aizrādījumiem. Tā kā nodomā nav bijuši precīzātes mērījumi, tad lietoti gāžu tīrīšanai A. Stock'a „vienkāršotie“ paņēmieni, kas dod praktiski pilnīgi pietiekošus rezultātus. Pārdošanā dabūjamo  $\text{SO}_2$  ielaiž caur E volūmetrā, kondensē, izpumpē līdz praktiski pilnam vakuamam, un ļauj pirmajai gāzes trešdaļai iztvaikot, lai būtu drošība, ka viss tehniskā sēra dioksīdā atrodtais oglekļa dioksīds izgājis. Palikušais  $\text{SO}_2$ , pēc A. Stock'a pētījumiem, pietiekoši tīrs, lai to varētu lietot termometru pildīšanai. Līdzīgi izdarīts ar tehnisko  $\text{NH}_3$ , tikai šē izlietota vidēja trešdaļa no kondensāta. Chlorūdeņradis pagatavots, iedarbojoties ar ķīmiski tīru sērskābi uz nātrija chlōrīdu pro analysi: gāzes iegūšanas kolbā (ar pilināmu piltuvi) ievietots nātrija chlōrīds, pievienota skalotne ar koncentrētu sērskābi, un viss piekausēts pie V-2. Pēc evakuēšanas U-3 ielikts šķidrā gaisā un, piepilot sērskābi no pilināmās piltuves, attīstīts chlōrūdeņradis. No kondensāta, kas sakrājis caurulē U-3, izlietota atkal tikai vidējā daļa. Arī oglekļa dioksīds ņemts no cilindra un tīrīts līdzīgi amonjakam. Etilens turpreti pagatavots nevis pēc Stock'a aizrādījumiem no spirta un sērskābes, bet laižot spirta tvaikus pār sakarsētu  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Šo etilenu sakrāj gāzometrā virs ūdens. No gāzometra etilens pēc susināšanas ar konc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  un  $\text{P}_2\text{O}_5$  tika iekondensēts vakuumparātūrā. Pirmo kondensāta trešdaļu atmet un termometra pildīšanai lieto vidus-frakciju.

Pildīšanas paņēmiens šāds: termometru piekausē caurulei F, slēdz V-1 līdz V-4, kā arī V-6, un iedestilē tīrīto un bezgaisa pildgāzi no U-1, kuņā tā bij kondensēta, caur V-5 termometra caurulē, un slēdz V-5. Tad ļauj gāzei iztvaikot; kad spiediens pārsniedz atmosfāras spiedienu par apm. 20 cm. (dzīvsudraba augstums traukā G), tā sak izdalīties gaisā. Kad nekādi burbuļi vairs neiznāk no manometra caurules, aparātūrā palikušo gāzi no jauna kondensē termometra caurulē. Tad nokausē termometri no vakuumparātūras un turpina pēc A. Stock'a apraksta.

Divi termometriem, un proti: ar pildgāzēm  $\text{NH}_3$  un  $\text{HCl}$ , dots jauns veids, kas stabilāks un izturīgāks darbā. Jaunais modelis izrā-



dijās ļoti piemērots. Visi sīkumi un mēri redzami zīmējumā. Izgatavošana notiek, saprotams, citādi nekā Stock'a modelim. Pirmo pagatavo manometra cauruli un piestiprina to uz mēģtāba (milimetra papīrs uz 5 cm plata dēlīša). Lai šo manometru pildītu ar dzīvsudrabu, to piekausē pie stikla bumbas apm. 5 cm caurmērā, kuŗa satur pildīšanai vajadzīgo dzīvsudraba daudzumu un ir savukārt piekausēta pie vakuumpaparāturās. Tad evakuē bumbu ar piekausēto manometru līdz 0,001 mm, pie kam karsē dzīvsudrabu, to pa laikam viegli kratot, kamēr vairs neatdalās gaisa burbuļi, un dzīvsudrabs sāk sublimēt. Pēc atdzesēšanas nokausē bumbu no vakuumpaparāturās un uzmanīgi ielaiž dzīvsudrabu no bumbas manometrā, kur tas iestājas abos dilbjos vienādā augstumā. Pēc tam ieskrāpē stikla cauruli starp bumbu un manometru ar stikla nazi; turot pie tās vietas sakarsēto stikla irbulīti, rodas kapillāra plāisa: gaiss lēnam iesūcas, un dzīvsudrabs gaŗā dilbī kāpj uz augšu, kamēr līmeņu starpība sasniedz barometra augstumu. Tad nolauž bumbu, un manometrs gatavs tālakai būvei. Garenu rezervuāru B piestiprina sāniski pie mēģtāba, apakšā ar skrūvriņķi un augšā ar skārda gabaliņu, un sākausē pie *a* ar manometru. Sastādītā termometra pildīšana ar gāzēm notiek pēc augstāk minētiem aizrādījumiem.

Dzesēšanas šķidrums temperatūras mēŗīšanai ievieto tanī termometra cauruli un gaida, kamēr dzīvsudraba stabs manometrā vairs nemainās. Viegli piesitot caurulei, veicina līdzsvara iestāšanos.

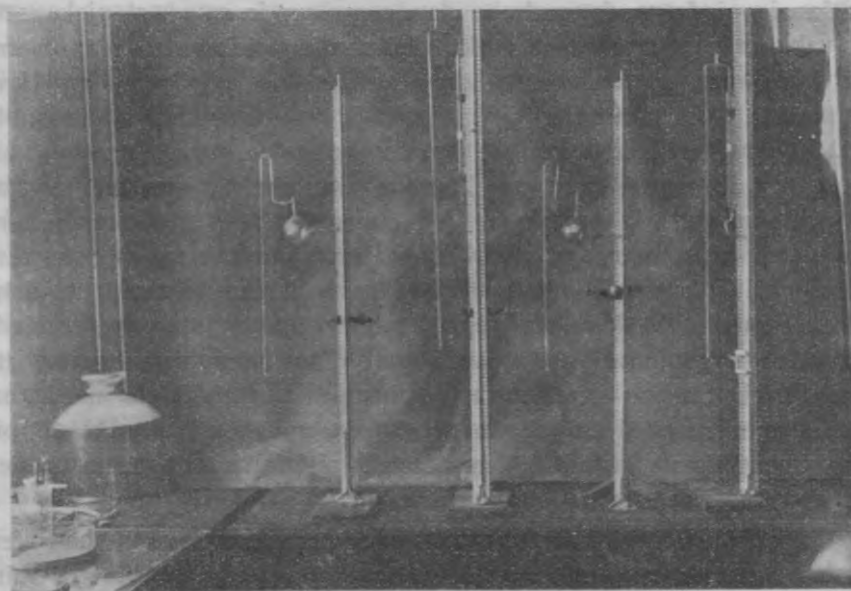
Dzīvsudraba staba gaŗums starp abiem līmeņiem dod kondensētās pildgāzes tvaika spiedienu dzesēš. šķidrums temperatūrā. Lai pēc tvaika spiediena aprēķinātu attiecīgo temperatūru, nav vajadzīgs lietot pildgāžu tvaika spiedienu formulas: A. Stock's publicējis tabulu, kuŗā katram temperatūras gradam atrodams attiecīgs tvaika spiediens (gāzēm SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, HCl, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub> un O<sub>2</sub>). Viegli arī no dotā spiediena pāriet uz temperatūru; tādiem spiedieniem, kas nav minēti tabulā, temperatūra atrodama ar līnēaru interpolāciju.

Kaut gan HCl-termometrs pēc A. Stock'a lietojams tikai līdz chlōrūdeņraŗa sasalšanas temperatūrai, tomēr var ar viņu arī iet uz leju līdz -150°, ja izlieto cietā chlōrūdeņraŗa tvaika spiedienus, kas jaunākā laikā rūpīgi izmēŗiti<sup>18)</sup>. Sakars starp spiedienu un temperatūru izteicams sekošā nolīdzinājumā:

$$\lg P_{\text{cmHg}} = -\frac{1114}{T} - 1,285 \lg T - 0,0009467 T + 11,60500.$$

Spiedieni vēl zemās temperatūrās labi nolasāmi, kā liecina tālākie skaitļi:

—120°	— 59,7 mm	—140°	— 6,0 mm
—130°	— 20,6 mm	—150°	— 1,4 mm



Tvaika spiediena termometri: 1 un 3 pēc Stock'a, 2 un 4 pēc jauna parauga

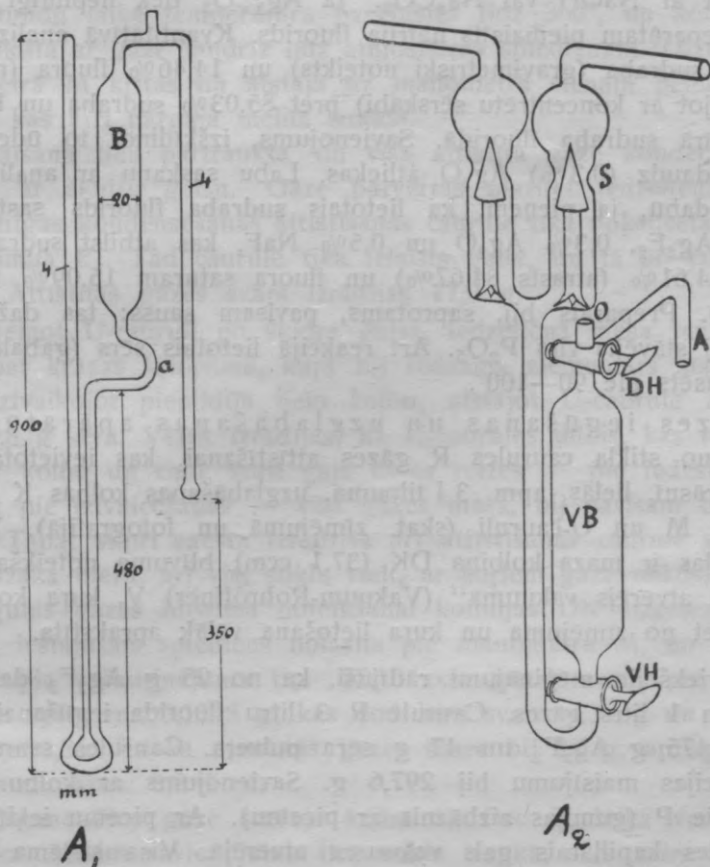
Termometru pārbaudišana uz gaisa prombūtni notiek kā parasti: ieliekot termometra cauruli šķidrā gaisā, pildgāze pilnīgi kondensējas, kas redzams no tam, ka dzīvsudrabs abos manometra dilbjos stāv uz viena līmeņa; kondensātam iztvaikojot, turpretī dzīvsudrabs pilnīgi piepilda gaŗāko dilbi\*), neatstājot gaisa burbuli. Šo pārbaudišanu visi 5 termometri izturēja.

Divi termometri ar dažādām pildgāzēm, stāvēdami vienā un tanī pašā dzesēšanas šķidrumā, rādīja temperatūras, kuŗu lielākā starpība bij  $\pm 0,5^\circ$ . Sevišķi labi saskanēja savā starpā termometri ar  $\text{CO}_2$  un  $\text{HCl}$ , kas redzams no sekošiem skaitļiem:

$\text{CO}_2$ -termometrs: —110,0<sup>0</sup>; —105,0<sup>0</sup>; —100,0<sup>0</sup>; —96,0<sup>0</sup>; —94,0<sup>0</sup>; —90,0<sup>0</sup>  
 $\text{HCl}$  „ „ —111,0<sup>0</sup>; —105,0<sup>0</sup>; —99,5<sup>0</sup>; —96,0<sup>0</sup>; —94,1<sup>0</sup>; —90,0<sup>0</sup>

\*) Gāze atrodas zem spiediena, kas augstāks par atmosfairas spiediena.

Par dzesēšanas šķidrumiem būtu jāsap, ka vispārīgi sekots A. Stock'a aizrādījumiem. Tikai te jāpiemin, ka līdz  $-86^{\circ}$  lietots tri-chlōr-etilens, kas nedeg un tāpēc katras eksplozijas briesmas izslēgtas; tas bij jo vairāk patikami, ka rīcībā stāvošais šķidrās gaiss īstenībā bij šķidrās skābeklis. Lai uzturētu ilgāku laiku konstantas temperatūras, ļoti bieži tika lietots kūstošs tri-chlōr-etilens ( $-86^{\circ}$ ) un kūstošs chlōroforms ( $-65^{\circ}$ ).



A<sub>1</sub>: Tvaika spiediena termometra jauns modelis

A<sub>2</sub>: Dzīvsudraba ventīlis pēc Stock'a

### III. Eksperimentālā daļa.

Lai būtu vairāk materiāla mēģinājumiem, bij nodomāts pagatavot lielāku daudzumu sēra fluorida. Kā izejviela lietots sudraba fluorīds no Kahlbaum'a, kuŗā kvalitatīvi bez sudraba un fluora pierādīts arī natrijs, kas laikam palicis no pagatavošanas: kā zināms, sudraba fluorida iegūšanai  $\text{Ag}_2\text{O}$  vai  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  izšķīdina fluorūdeņraža skābē, pie kam minētos sudraba savienojumus dabū no  $\text{AgNO}_3$ , nogulsņējot ar  $\text{NaOH}$  vai  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Ja  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  tiek nepilnīgi izmazgāts, preparātam piemaisīts natrija fluorīds. Kvantitatīvā analīze deva 84,67% sudraba (gravimetriski noteikts) un 14,46% fluora (noteikts apstrādājot ar koncentrētu sērskābi) pret 85,03% sudraba un 14,97% fluora tīrā sudraba fluorīdā. Savienojums, izšķīdinot to ūdenī, atstāja nedaudz (0,3%)  $\text{Ag}_2\text{O}$  atliekas. Labu saskaņu ar analītiskiem datiem dabū, ja pieņem, ka lietotais sudraba fluorīds sastāv no 99,2%  $\text{Ag}_2\text{F}_2$ , 0,3%  $\text{Ag}_2\text{O}$  un 0,5%  $\text{NaF}$ , kas atbilst sudraba saturam 84,61% (atrasts 84,67%) un fluora saturam 15,09% (atrasts 14,46%). Preparāts bij, saprotams, pavisam sauss: tas dažas nedēļas bij stāvējis virs  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Arī reakcijā lietotais sērs (gabalu sērs) bij izsausēts pie 90—100°.

Gāzes iegūšanas un uzglabāšanas aparātūra sastādīta no stikla caurules R gāzes attīstīšanai, kas ievietota elektriskā krāsnī, lielās, apm. 3 l tilpuma, uzglabāšanas kolbas K ar manometru M un U-cauruli (skat. zīmējumā un fotografijā). Tālākas sastāvdaļas ir maza kolbiņa DK (37,1 ccm) blīvuma noteikšanai un „cauruļu atvērējs vakuumā“ (Vakuum-Rohröffner) V, kuŗa konstrukcija izriet no zīmējuma un kuŗa lietošana vēlāk aprakstīta.

Iepriekšējie mēģinājumi radījuši, ka no 25 g  $\text{Ag}_2\text{F}_2$  dabūjams apmēram 1 litrs gāzes. Caurulē R 3 litru fluorida iegūšanai tāpēc ievietoti 75 g  $\text{Ag}_2\text{F}_2$  un 47 g sēra pulveŗa. Caurules svars kopā ar reakcijas maisījumu bij 297,6 g. Savienojums ar kolbu K atrodas pie P (gumijas aizbāznis ar piceīnu). Ar piceīnu iekīvēts arī U-caurules kapillārais gals vakuuma atvērējā. Visa sistēma pie Z piekausēta vakuumaparātūrai. Karsējot stikla daļas, vairākas reizes tika evakuēts un ielaists sauss gaiss, lai tādā kārtā atbrīvotos no visa mitruma. Tad pēc pēdējās pilnīgās evakuēšanas sašaurinājums E tiek sakausēts; tā noslēdzas gāzes iegūšanas un uzglabāšanas sistēma no vakuumaparātūras. Kolbiņas DK aizgrieztnis tiek slēgts un iesākta sildīšana. Temperatūru nolasa pie termometra, kas atrodas virs at-

tīstīšanas caurules, kāpēc pašā caurulē temperatūras, katrā ziņā, būs augstākas, nekā minētas.

Nedaudz virs  $100^{\circ}$  gāze sāka attīstīties, kas bij manāms ne tikai no dzīvsudraba staba krišanas manometrā M, bet arī no tam, ka stikla vadi uz kolbu un tās kakls pārklājās ar sēru. Pie  $225^{\circ}$  jau viss kolbas kakls bij necaurredzams, bet bumbas iekšējās sienas bija blāvas. Nogulsne uz bumbas palika arvienu biezāka, un pie  $275^{\circ}$  sērs nogulsnējās jau U-caurulē, kas arī drīz kļuva necaurredzama. Divu stundu laikā temperatūra pacēlusies līdz  $360^{\circ}$ , un kolba izrādījās pildīta ar gāzi gandrīz līdz atmosfāras spiedienam. Dzīvsudrabs manometrā M kritās un atstāja uz manometra sienām pelēkas Hg-švītras, kas ātri pārgāja melnā sulfidā.

Sildišana tika pārtraukta, un visa attīstītā gāze kondensēta U-caurulē ar šķidru gaisu. Gāze pārvērtās mazliet iedzeltēnā masā. Pēc pilnīgas kondensēšanas attīstīšanas caurule tika nokausēta pie sašaurinājuma  $E_2$ . Tad caurulē tika ielaists gaiss, un tā no jauna nosvērta. Attīstītās gāzes svārs izrādījās 17,0 g.

Izņemot U-cauruli no šķidra gaisa, iedzeltēnā masa tanī izkusa tādas pat krāsas šķidrumā, kuņā bij redzams elementārs sērs; šķidrums iztvaikojot piepildīja lielo kolbu, atstājot U-caurulē atlikumu apm. 0,8 g sēra. Velāk izrādījās, ka U-caurules dilbis, kas to savienoja ar kolbu un caur kuņu gāja divas reizes — pie iedestīlēšanas tanī un pie iztvaicēšanas — visa gāzes masa, bij pavisam blāvs un saēsts. Tāpat stipri saēsta izrādījās arī attīstīšanas caurule un, kaut gan mazākā mērā, arī visi stikla vadi, ar kuņiem gāze nākusi sakarā.

Iegūtās gāzes blīvuma noteikšanai kolbiņas DK aizgrieznis tika atvērts, iestājušais spiediens nolasīts pie manometra M, un DK nokausēts pie sašaurinājuma  $E_3$ . 37,10 ccm gāzes svēra pie  $18^{\circ}$  un 769 mm spiediena 0,1548 g, kas dod litra svaru 4,39 g un molekulsvaru 98,35. Tā kā attīstītās gāzes svārs bij 17 g, aprēķins dod tās tilpumu apm. 3,8 litru.

Trīs mēnešus gāze stāvēja kolbā K. Pēc šā laikā vāvēja pieņemot, ka ievēdot savienojumu tīrā stikla traukā, sērs vairs neizdalīsies. Tāpēc gāze tika iedestilēta trijās uzglabāšanas kolbās VK-4 līdz VK-6 (zimējumā nav redzami, bet gan fotografija). Tam nolūkam viss tika no jauna kondensēts U-caurulē, pēc kam pa labi un pa kreisi no vakuuma atvērēja bij vakuums. Pagriežot vakuuma atvērēja aizgriezni, U-caurules kapillārais gals tika nolauzts, un dzešējot VK-4 ar šķidru gaisu, viss U-caurules saturs lēnām iedestilēts



tajā. Pēc pilnīgas kondensēšanas gāzes attīstīšanās sistēma tika nokausēta no vakuumparatūras.

Kolbas VK-4 saturs, vienmēri sadalīts starp VK-4, VK-5 un VK-6, palika tajos dažas dienas. Izrādījās, ka arī pēc triju mēnešu ilgas stāvēšanas gāze vēl izdalīja sēru: uzglabāšanas kolbu sienas pārklājās ar labi saredzamu kārtu, kas pamazām kļuva biezāka, kamēr kolbas pēc apm. vienas nedēļas jau bij necaurredzamas. Dzīvsudrabs manometros reaģēja ar gāzi, caurules iekšpusē pārklājās ar melnu dzīvsudraba sulfida kārtu; dzīvsudraba piliens, kas bij nejauši iekļuvis vienā no kolbām, deva pie karsēšanas acumirkli melnu sulfida sublimātu.

Pēc diviem mēnešiem bij iespējams ielaist gāzi vakuumparatūrā: tā vairs neatdalīja sēru kā arī neiedarbojās uz stiklu un dzīvsudrabu. Tāpēc šo „tirīto“ gāzi varēja droši apstrādāt vakuumparatūrā.

Pirmā kārtā bij jāizmēģina, vai šī gāze ir tīra viela vai dažādu sastāvdaļu maisījums. Tam nolūkam tā tika iedestīlēta caurulē ar bumbiņu KR-2, H-7 slēgts, un šķidrums gaiss apmainīts pret kūstošu tri-chlōr-etilenu ( $-86^{\circ}$ ). Šķidra kondensāta tvaika spiediens tālu pārsniedza atmosfāras spiedienu, bet arvienu samazinājās, kad, druscīgi atveņot H-7, izlaida dotās gāzes atsevišķas porcijas no KR-2. Drīz tvaika spiediens krita līdz 43 mm, un sasniedza 760 mm tikai tad, kad dzesēšanas šķidrums pieņēma temperatūru  $-34^{\circ}$ . Ar šo mēģinājumu bij konstatēts, ka pīe „tirītās“ gāzes ir darišana ne ar tīru gāzi, bet ar gāžu maisījumu ar ļoti dažādām viršanas temperatūrām.

Pirmais tālākās apstrādāšanas solis bij frakcionētas kondensācijas lietošana. U-caurulē U-1 iekondensētā gāze tika turēta pie  $-112^{\circ}$  dzesēšanas traukā ar pentanu. Līdz tādai pat temperatūrai bij U-2 atdzesēta, kamēr U-3 stāvēja šķidrā gaisā. Ļaujot U-1 temperatūrai lēni celties (U-2 visu laiku pie  $-112^{\circ}$ ), vismazāk gaistošai gāzes sastāvdaļai bij jāpaliek caurulē U-2, bet izrādījās, ka pēc vairākām stundām viss bij pārgājis uz U-3: temperatūra  $-112^{\circ}$  bij par augstu, lai mēģinājuma apstākļos aizturētu vismazāk gaistošu frakciju. Tā kā ilgāka zemāku temperatūru uzturēšana prasa daudz šķidra gaisa, kas tikai aprobežotā daudzumā stāvēja laborātorijas ricībā, frakcionētā kondensēšana tika turpmāk lietota ļoti mazā mērā.

Tad gāžu maisījums tika sadalīts atsevišķās frakcijās ar citu paņēmienu. Iekondensējot maisījumu caurulē KR-2, slēdzot aizgriezni H-7 un apmainot šķidru gaisu pret kūstošu tri-chlōr-etilenu, konden-

sāta tvaika spiediens ātri pacēlās līdz 900 mm.. Pagriežot drusciņ H-7, atsevišķas frakcijas pārgāja caurule KR-1: palikuma (iekš KR-2) tvaika spiediens pēc katras frakcijas pārdestilēšanas samazinājas. Kad pēdējais bij kritis līdz 173 mm, pārdestilēšana tika pārtraukta, un visa caurulē KR-1 iekondensētā gāze pārvesta kolbā K-3. Šās visvairāk gaistošās frakcijas tilpums izrādījās 980 ccm (frakcija I).

Lai iegūtu otro, vidējo, frakciju, tri-chlōr-etilena temperatūra tika pamazām pacelta līdz  $-33^{\circ}$ , un frakcijas tik ilgi no KR-2 pārdestilētas iekš KR-1, kamēr palikuma tvaika spiediens pie minētās temperatūras bij 728 mm. Šās frakcijas (II), (kas ievesta uzglabāšanas kolbā K-1 un K-2) tilpums, izrādījās 1500 ccm.

Caurulē KR-2 palika vismazāk gaistošā frakcija III ar tilpumu 780 ccm. Koptilpums izrādās 3230 ccm attīstīto 3800 ccm vietā, jo nebija iespējams pilnīgi izslēgt darba gaitā gāzes zudumus: zudumi radās no tam, ka daļa bij izpumpēta un daļa pazaudēta, uzglabāšanas traukiem plīstot.

Frakcijas I un II pagaidām tika aizvāktas no vakuumparatūras un uzglabātas atsevišķā kolbā, lai atbrīvotu K-1 līdz K-3 citām frakcijām. Tā kā šī operācija gadās ļoti bieži, tā tehniski mazliet sīkākā apskatāma. Destilācijas kolbai piekausēta (skat. zīmējumā) sānu caurule ar kapillārā izstieptu galu. Caurule tik resna, ka to var viegli iekīvēt ar piceinu vakuuma atvērēja. Šī kolba tiek piekausēta vakuumparatūrai, piem. pie F un evakuēta. Tad iekondensē gāzi un kolbu nokausē. Lai tagad gāzi atkal ievestu aparātūrā, caurulei F piekausē vakuuma atvērēju un iekīvē destilācijas kolbas sānu cauruli vakuuma atvērēja otrā pusē. Pēc pilnīgas vakuumparatūras evakuēšanas kondensē gāzi destilācijas kolbā ar šķidru gaisu, pagriežot vakuuma atvērēja aizgriezni, nolauž iekīvētās caurules kapillāro galu un lēnām iedestilē tās saturu vakuumparatūrā. Ja tagad nokausē destilācijas kolbu, gāze ievesta aparātūrā pilnīgi bezgaisa stāvoklī.

Frakcijas III apstrādāšana. Trešās, vismazāk gaistošās frakcijas apstrādāšanai tā iedestilēta caurulē KR-2\*), un KR-2 kopā ar SO<sub>2</sub>-termometru ielikti dzesēšanas šķidrums ar apm.  $-25^{\circ}$ . Kondensāta tvaika spiediens izrādījās 505 mm, kamēr SO<sub>2</sub>-termometrs rādīja 390 mm. Dzesēšanas šķidruma temperatūrai ceļoties, un izlaižot atsevišķas frakcijas caur H-7, kondensāta un sēra dioksīda tvaiku spiedieni arvienu tuvojās, kas skaidri redzams no sekošās tabulas:

\*) Šajā operācijā nedaudz no visvairāk gaistošās daļas zaudēts.

SO <sub>2</sub> -termometrs.	Kondensāts.	Starpība.
390 mm	505 mm	115 mm
400 „	503 „	103 „
417 „	499 „	82 „
444 „	494 „	50 „
468 „	501 „	33 „
491 „	510 „	19 „
513 „	529 „	16 „

Ievērojot to apstākli, ka šķidrās gāzes tvaika spiediens stipri ceļas jau no ļoti maziem vairāk gaistošas gāzes piemaisījumiem, varbūtība bij liela, ka caurulē KR-2 palikušais kondensāts, kas rādīja tvaika spiedienu tikai par 16 mm augstāku nekā SO<sub>2</sub>, bij samērā tīrs sēra dioksīds, kuram nelielos vairumos piemaisīta vairāk gaistoša viela. Kolbiņā DK izdarītā blīvuma noteikšana deva šādu rezultātu: 37,10 ccm gāzes svēra pie 16° 0,1020 g, kas atbilst molekulsvaram 65,18 (SO<sub>2</sub> = 64,02). Kvalitatīvas reakcijas apstiprināja, ka šī vismazāk gaistošā frakcija bij tiešām sēra dioksīds. Tilpums izrādījās 145 ccm. Lai atbrīvotu vakuumpaparātu, viss atrastais SO<sub>2</sub> tika izpumpēts.

No visvieglāk gaistošās frakcijas (Kolbā K-3 — 980 ccm) viena daļa tika pārvesta blīvuma kolbiņā DK: 37,10 ccm svēra pie 19° un 762 mm spiediena = 0,1611 g, no kā aprēķināts molekulsvars = 103,7. Gāze stipri kūpēja gaisā, pie kam bij manāma fluorīdeņģraža smaka, un deva ar ūdeni kramskābes nogūlsni. Tā arī pie destilēšanas no viena trauka otrā nekusa, bet sublimēja līdzīgi oglekļa dioksīdam. Visas šās pazīmes ir raksturīgas silīcija tetrafluorīdam (molekulsvars 104). Šī frakcija uzglabāta kolbā VK-4.

Vidējā lielākā frakcija II tika ļoti rūpīgi izmeklēta, lai izpētītu, vai tā nesatur kādu sēra fluorīdu ar lielāku molekulsvaru, piem. SF<sub>4</sub>, kaut gan tas bij maz ticams, jo SF<sub>4</sub> pēc J. Fischer'a un W. Jaenckner'a iedarbojas uz dzīvsudrabu, pret ko apstrādājamā gāze izrādījās indiferenta. Viss daudzums (1500 ccm) tika sadalīts četrās apmēram līdzīgās daļās, un katras daļas vidējai frakcijai noteikts blīvums. Atrastos rezultātus dod sekošā tabula:

	Tilpums.	Svars.	Temperatūra.	Spiediens.	Molekulsvars.
1.	37,10 ccm	0,1490 g	20°	763 mm	96,18
2.	„ „	0,1180 „	16,5°	663 „	86,74
3.	„ „	0,1277 „	17°	758 „	84,01
4.	„ „	0,0895 „	17°	527 „	82,75

No sniegtiem blīvuma skaitļiem redzams, ka šo 1500 ccm atsevišķās frakcijās nav nekādas sastāvdaļas, kuņai būtu molekulsvars pāri par 100, un sēra-4-fluorida klātbūtne arī uz blīvuma pamata izslēgta. Turpretī pastāvēja varbūtība, ka šini II frakcijā atrodas tionil-fluorids,  $\text{SOF}_2$ , ar molekulsvaru 86, kas pie 1. samaisīts ar  $\text{SiF}_4$ , pie 3. un 4. ar  $\text{SO}_2$ .

Lai izolētu  $\text{SOF}_2$  analīzei, atsevišķas gāzes frakcijas tika ievestas kolbiņā DK un katru reizi noteikts blīvums. Viena no šām frakcijām, kuņai 37,10 ccm svēra 0,1200 g ( $17^\circ$ , 678 mm) un kuņai tāpēc bij molekulsvars 86,26, izlietota kvantitatīvai sēra un fluora noteikšanai.

Uz kolbiņu DK tika uzstādīta piltuve, piepildīta ar atšķaidīta nātrija sārma un perhidrola maisījumu. Kolbiņas gals tika dzesēts ar šķidru gaisu, tā kā tajā radās vakuums. Atvejot lēni aizgriezni, ārējais gaiss iespieda maisījumu kolbiņā. Sērs pie tam neizdalījās. DK saturs, ievests ķīmiskā glāzē, tika vārīts, kamēr viss  $\text{H}_2\text{O}_2$  bij sadalījies, nētrālizēts ar HCl un nogulsnēts ar  $\text{CaCl}_2$ . Filtrāta no  $\text{CaF}_2 + \text{CaSO}_4$  nogulsnes apstrādāšana ar  $\text{BaCl}_2$  deva lielāku daļu no gāzes sēra satura, un  $\text{CaF}_2 + \text{CaSO}_4$  apstrādāšana ar konc. sērskābi deva mums fluora saturu un daļu no sēra. Analīzes rezultāti bij šādi:  $\text{CaF}_2 + \text{CaSO}_4$  — nogulsnes švars 0,1154 g; pēc apstrādāšanas ar konc. sērskābi 0,1781 g; svāra pieaugums 0,0627 g, kas atbilst fluora saturam  $0,0627 \cdot 0,645 = 0,0404$  g. 0,0404 g fluora ekvivalenti 0,0820 g  $\text{CaF}_2$ : tā tad  $\text{CaSO}_4$  daudzums ir  $0,1154 - 0,0820 = 0,0334$  g, kas atbilst sēra saturam 0,0079 g. Filtrāts deva  $0,2679$  g  $\text{BaSO}_4 = 0,0367$  g sēra.

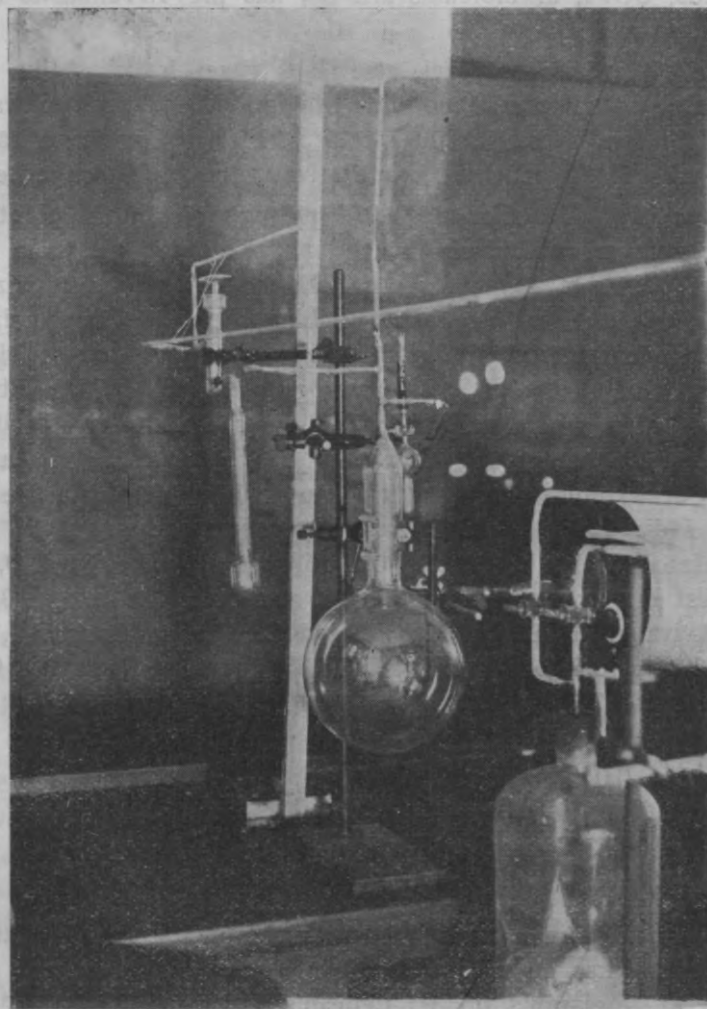
Analizētā gāze: 0,1200 g	$\text{SOF}_2$ :
F: 0,0404 g = 33,51%	F: 37,20%
S: 0,0079 „	S: 35,10%
0,0367 „	
0,0446 g = 37,16%	

No analīzes un blīvuma redzams, ka vidējā frakcijā atrodams tionil-fluorids, kas līdz šim pagatavots tikai divas reizes, vienreiz to veica H. Moissan's un P. Lebeau's<sup>4)</sup>, otreiz O. Ruff's<sup>19)</sup>; pirmie to iegūva, iedarbojoties ar tionil-chlōridu uz arsen-penta-fluorīdu un pēdējais no slāpekļa sulfīda  $\text{N}_4\text{S}_4$  un fluorūdeņraža.

Ar šiem mēģinājumiem pierādīts, ka sēra fluorīds no sudraba fluorīda un sēra stikla klātbūtnē sadalās četrās vielās, un proti: elementārā sērā, silīcija tetra-fluorīdā, tionil-fluorīdā un sēra dioksīdā.



Kvantitatīvā sadalīšanas produktu analīze, kas ļoti vēlama, lai uzstādītu gāzes sadalīšanās nolīdzinājumu ar stikla kramskābi, nebij iespējama, jo pirmatnējais maisījums bij mainījies apstrādāšanas laikā.

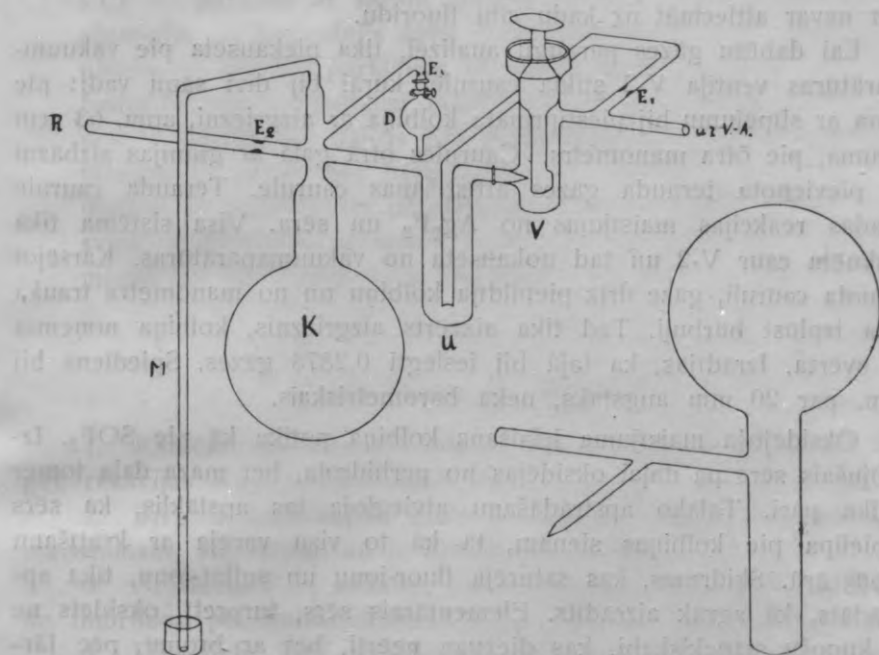


Gāzes iegūšanas un uzglabāšanas aparātūra

A. Stock'a vakuumaparātūra bij uzbūvēta cerībā, ka starp tajā ievestām gāzēm varēs atrast kādu no sēra fluorīdiem. Izrādījās tomēr, ka tajās ir tikai sēra fluorida sadalīšanās produkti. Pirmatnējo



no S un  $\text{Ag}_2\text{F}_2$  attīstīto vielu nav iespējams ievest A. Stock'a aparātūrā, jo stikla daļas tiek saēstas, un dzīvsudrabs pārklājas ar dzīvsudraba sulfīdu. Tāpēc bij jāgriežas pie paņēmieniem, kas aprakstīti pirmā un otrā M. Centnerszwer'a un C. Strenk'a ziņojumā.



Gāzes iegūšanas un uzglabāšanas schemātisks attēls  
Kolba gāzu uzglabāšanai ārpus vākuam-aparātūras

Vispirms attīstīšanās caurule no stikla bij apmainīta pret tādu no tērauda (18 mm caurmerā un 300 mm garumā), lai izvairītos no sēra sulfīda sadalīšanās iegūšanas laikā. Lai no jauna noteiktu gāzes blīvumu, tika lietota kolbiņa, kas iekšpusē bij parafinēta; tāpat parafinēti bij visi stikla vadi. Diemžēl parafīns virsmas nepārklāja gluži vienmērīgi: dažās vietās stikls bij tomēr saēsts un sērs izdalījies. 59,44 ccm gāzes svēra pie  $20,5^\circ$  un 761,5 mm spiediena 0,2453 g, no kam molekulsvars aprēķinams 98,95. Tas ir lielums, kas tikai par 3% atšķiras no teoretiskā 102,02. Blīvums mazāks par teoretisko tāpēc, ka pirms iekļūšanas kolbiņā, gāze jau pa daļai sadalās stikla vados; sērs pie tam nogulstas un gāzejādu reakciju produktu blīvums izrādās mazāks, nekā pirmatnējam sēra fluorīdam.

No tam pilnīgi saprotams, ka strādājot stikla klatbūtņē, nekad nevar sasniegt teoretisko skaitli.

Tālāk bij ļoti rūpīgi izdarīta kvantitatīvā analīze. Pilnīgu sakrišanu ar teoretiskiem skaitļiem arī te nevar gaidīt, strādājot stikla traukos, bet tomēr varētu droši noteikt, ka atrastos datus nekādā ziņā nevar attiecināt uz kādu citu fluorīdu.

Lai dabūtu gāzes paraugu analīzei, tika piekausēta pie vakuumpaparātūras ventija V-2 stikla caurule, kuņai bij divi sānu vadi: pie viena ar slīpējumu bij piestiprināta kolbiņa ar aizgriezni, apm. 63 cm tilpuma, pie otra manometrs. Caurules otrā galā ar gumijas aizbāzni bij pievienota tērauda gāzes attīstīšanas caurule. Tērauda caurulē atradās reakcijas maisījums no  $\text{Ag}_2\text{F}_2$  un sēra. Visa sistēma tika evakuēta caur V-2 un tad nokausēta no vakuumpaparātūras. Karsējot tērauda cauruli, gāze drīz piepildīja kolbiņu un no manometra trauka sāka izplūst burbuļi. Tad tika aizvērts aizgrieznis, kolbiņa noņemta un svērta. Izrādījās, ka tajā bij ieslēgti 0,2878 gāzes. Spiediens bij apm. par 20 mm augstāks, nekā barometriskais.

Oksidējošā maisījuma ielaišana kolbiņā notika kā pie  $\text{SOF}_2$ . Izdalījušais sērs pa daļai oksidējās no perhidrola, bet maza daļa tomēr palika pāri. Tālāko apstrādāšanu atvieglāja tas apstākļi, ka sērs nepielīpa pie kolbiņas sienām, tā kā to visu varēja ar kratīšanu dabūt ārā. Šķidrums, kas saturēja fluor-ionu un sulfāt-ionu, tika apstrādāts, kā agrāk aizrādīts. Elementārais sērs, turpretī, oksidēts ne ar kūpošu slāpekļskābi, kas diezgan neērti, bet ar bromu, pēc Järvinen'a<sup>20)</sup> metodes: vielu mazā kolbiņā aplej ar 2 ccm brōma, un pēc 10 minūtēm pielej 5 ccm ētera, lai veicinātu pilnīgu sēra oksidēšanu. Lieko brōmu iztvaicē un sulfāt-ionu nosaka ar  $\text{BaCl}_2$ .

Analīzes rezultāti: nogulsnes  $\text{CaF}_2 + \text{CaSO}_4$  svārs — 0,2898 g, pieaugums pēc apstrādāšanas ar konc. sērskābi 0,1875 g, tā tad fluora saturs  $0,1875 \cdot 0,645 = 0,1193$  g, kas atbilst 41,4% F. Nogulsnē bij 0,2450 g  $\text{CaF}_2$  un 0,0448 g  $\text{CaSO}_4 = 0,0105$  g sēra.  $\text{BaSO}_4$  nogulsnes deva kopsvaru 1,1760 g = 0,1615 g sēra. Sēra kopsaturs  $0,1615 \text{ g} + 0,0105 \text{ g} = 0,1720 \text{ g}$  jeb 59,75% S. Teoretiskie skaitļi 62,78% S un 37,22% F. Analīze pietiekoša, lai varētu izslēgt katra cita fluorīda klatbūtņi.

Kā pēdējais mēģinājums te mināms vēl  $\text{S}_2\text{F}_2$  iedarbība uz kvarcu un dažiem metāliem, kas bij izdarīts tanī nolūkā, lai noteiktu, kuņus metālus varētu lietot sēra fluorīda  $\text{S}_2\text{F}_2$  tiešai apstrādāšanai. Gaļā stikla caurulē bij ievietoti izmēģināmo metālu gabaliņi skārda veidā,

kā arī stobriņš no kvarca. Caurule bij savienota ar tērauda gāzes attīstīšanas cauruli. Viss tika evakuēts un  $S_2F_2$  attīstīts, kamēr sistēmā iestājās atmosfairas spiediens. Pēc 24 stundām izrādījās sekošais:

kvarcs — pārklājies ar sēru, virsma palikusi blāva;

vaņš — pārklāts ar melnu sulfida kārtu;

alumiņi — pazaudējis savu spožo virsmu;

niķelis — mazliet pārklājies ar melnu kārtu;

fosfor-bronza — palikusi melna;

skārds (alvots) — palicis bez pārmaiņām;

tērauds — palicis bez pārmaiņām;

platina — palikusi bez pārmaiņām;

svins — pārklājies ar melnu kārtu;

misiņš — pazaudējis savu spožumu.

### Kopsavilkums un slēdzieni.

1. Karsējot sudraba fluorīdu ar sēru, rodas sēra fluorīds  $S_2F_2$  pēc reakcijas  $Ag_2F_2 + 3S = Ag_2S + S_2F_2$ .

2.  $S_2F_2$  ir bezkrāsaina gāze ar smaku, līdzīgu  $SO_2$  un  $S_2Cl_2$  maisījumam, kūp gaisā, un ir fizioloģiski kaitīga.

3. Ar ūdeni  $S_2F_2$  sadalās, radot elementāro sēru, sulfītu-ionu un fluor-ionu pēc nolidzinājuma  $2S_2F_2 + 3H_2O = 3S + H_2SO_3 + 4HF$ .

4. Uz stiklu  $S_2F_2$  iedarbojas, atdalot elementāro sēru, un radot ar stikla kramskābi silīcija tetra-fluorīdu, tionil-fluorīdu un sēra dioksīdu, domājams pēc nolidzinājuma  $6S_2F_2 + 2SiO_2 = 9S + 2SiF_4 + 2SOF_2 + SO_2$ .

5. Tāpēc strādājot ar  $S_2F_2$  stikla traukos, nekad nav darīšana ar tīru sēra fluorīdu, bet tam arvienu piemaisīti sadalīšanās produkti; tomēr, jo vairāk izsledez stikla virsmu, jo tuvāk (mēģinājumā līdz 3%) atrastais molekulsvars saskan ar teoretisko. Arī analīze neapšaubāmi runā par labu formulai  $S_2F_2$ .

6. Arī uz kvarcu  $S_2F_2$  iedarbojas, kāpēc izslēgta strādāšana kvarca aparātūrā pēc J. Fischer'a un W. Jaenckner'a parauga.

7. No izmēģinātiem metāliem pret  $S_2F_2$  indiferenti: alva, tērauds, dzelzs un platina.

8. Tā kā stikla aparātūrā nekad sēra fluorīdu  $S_2F_2$  nevar iegūt tīrā veidā, tad arī visas fizikālās konstantes, kas minētas M. Centnerszwer'a un C. Strenk'a otrā ziņojumā, pārbaudāmas.

9. Turpmākie pētījumi par  $S_2F_2$  īpašībām iespējami tikai metāla aparātūrā, pilnīgi izsledzot stiklu un kvarcu.

Beigās es izpildu patikamu pienākumu, izsakot prof. Dr. M. Centnerszwer'a kġm savu sirsnġgāko pateicību par viņa pastāvġgo lielo interesi pret manu darbu un par plašājiem lġdzekļiem no savas laboratorġijas budġeta šā darba izvešanai.

#### L. U. neorganiskā laboratorġija.

Iesnieġts fakultātei 1929. ġ. 4. decembrġ.

#### Literātūra.

1. Gmelin-Kraut, Bd. 1, Abt. 2, 37 (1909).
2. Ber. Wien. Akad. **46**, 258 (1863).
3. Chem. News **24**, 291 (1871).
4. A. ch. (7), **26**, 145 (1902).
5. Z. anorg. Ch. **72**, 65 (1911).
6. Z. anorg. Ch. **98**, 27 (1916).
7. B. **51**, 1752 (1918).
8. B. **56**, 2249 (1923).
9. B. **58**, 914 (1925).
10. Z. ang. Ch. **38**, 277 (1925).
11. Z. anorg. Ch. **143**, 163 (1924).
12. Z. anorg. Ch. **179**, 161 (1929).
13. Z. ang. Ch. **42**, 810 (1929).
14. B. **54A**, 142 (1921).
15. Z. f. Elektr. **23**, 33 (1917).
16. B. **35**, 3493 (1902).
17. Z. f. Elektr. **29**, 354 (1923).
18. J. Am. Ch. S. **50**, 101 (1928).
19. B. **38**, 549 (1905).
20. Z. f. anal. Ch. **63**, 369 (1923).

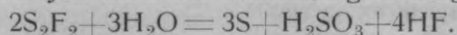
## Über Schwefelfluorid S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>

### Zusammenfassung und Schlussfolgerungen.

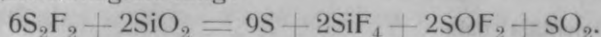
1. Beim Erhitzen von Silberfluorid mit Schwefel bildet sich Schwefel-2-fluorid S<sub>2</sub>F<sub>2</sub> nach der Reaktionsgleichung  $\text{Ag}_2\text{F}_2 + 3\text{S} = \text{Ag}_2\text{S} + \text{S}_2\text{F}_2$ .

2. S<sub>2</sub>F<sub>2</sub> ist ein farbloses Gas mit einem an SO<sub>2</sub> und S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erinnernden Geruch, raucht an der Luft und ist dem Organismus schädlich.

3. Wasser zersetzt S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, und es bildet sich elementarer Schwefel, Sulfit-Ion und Fluor-Ion nach der Reaktionsgleichung



4. Auf Glas wirkt S<sub>2</sub>F<sub>2</sub> ein und bildet elementaren Schwefel, Silizium-tetra-fluorid, Thionylfluorid und Schwefeldioxyd, vielleicht nach folgender Reaktionsgleichung:



5. Daher hat man es beim Arbeiten in Glasgefäßen niemals mit reinem S<sub>2</sub>F<sub>2</sub> zu tun, sondern mit einem Gemisch von S<sub>2</sub>F<sub>2</sub> und seinen Zersetzungsprodukten; doch nähert sich das experimentell bestimmte Molekulargewicht um so mehr dem theoretischen, je mehr man Glasoberflächen ausschaltet. Auch die Analyse weist auf die Formel S<sub>2</sub>F<sub>2</sub> hin.

6. Auf Quarz wirkt S<sub>2</sub>F<sub>2</sub> ebenfalls ein, so dass ein Arbeiten in einer Quarzapparatur nach dem Vorgang von J. Fischer und M. Jaenckner ausgeschlossen ist.

7. Von den untersuchten Metallen erwiesen sich gegen S<sub>2</sub>F<sub>2</sub> indifferent: Zinn, Stahl, Eisen und Platin.

8. Da nach Obigem reines S<sub>2</sub>F<sub>2</sub> in Glasgefäßen überhaupt nicht zu erhalten ist, so sind auch alle in den Arbeiten von M. Centnerszwer und C. Strenk angeführten physikalischen Konstanten zu überprüfen.

9. Weitere Untersuchungen über das S<sub>2</sub>F<sub>2</sub> müssten in einer Ganzmetall-Apparatur unter völligem Ausschluss von Glasteilen erfolgen.



## S A T U R S:

<b>I.</b>	Vēsturisks ievads . . . . .	233
<b>II.</b>	Vakuuma aparatūra pēc A. Stock'a . . . . .	238
	1. Evakuācijas ierīce . . . . .	238
	2. Gaisa ielaišana . . . . .	239
	3. Ventīļi . . . . .	239
	4. Gāzu frakcionēta destilēšana un kondensēšana . . . . .	240
	5. Volūmetrs . . . . .	240
	6. Gāzu ielaišana . . . . .	241
	7. Tvaika spiediena mērīšana . . . . .	241
	9. Gāzes tirības noteikšana . . . . .	243
	10. Volūmetra un kolbu kalibrēšana . . . . .	244
	11. Termometri . . . . .	245
	12. Dzesēšanas šķidrums . . . . .	249
<b>III.</b>	Eksperimentālā daļa . . . . .	250
	Sudraba fluorida analīze . . . . .	250
	Gāzes iegūšana un uzglabāšana . . . . .	250
	Gāzes sadalīšana frakcijās . . . . .	252
	Vismazāk gaistošas frakcijas apstrādāšana . . . . .	253
	Visvairāk gaistošas frakcijas apstrādāšana . . . . .	254
	Vidējās gaistošas frakcijas apstrādāšana . . . . .	254
	Sēra fluorida blīvuma noteikšana . . . . .	257
	Sēra fluorida analīze . . . . .	258
<b>IV.</b>	Kopsavilkums un slēdzieni . . . . .	259
<b>V.</b>	Literatūra . . . . .	260

## Studien an übersättigten Lösungen

Von Waldemar M. Fischer

(mit 5 Fig.)

### III. Die rhythmischen Niederschläge der Silberhalogenide und des Thalloiodids.

Im ersten Teil der vorliegenden „Studien“ ist 1926<sup>1)</sup> gezeigt worden, dass man auf Grund der dort dargelegten Theorie der rhythmischen Schichtungen bei Diffusionserscheinungen in kolloidalen Medien, auch solche Stoffe rhythmisch fällen kann, welche bisher unter keinen Umständen in dieser Form erhalten werden konnten. Zu diesen gehörten Stoffe, wie  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{SrSO}_4$ .

Gleichzeitig wurde darauf hingewiesen, dass Salze mit einem Wertigkeitsprodukt der Ionen = 1, zu welchen z. B. die Silberhalogenide, ferner Salze, wie  $\text{AgCNS}$ ,  $\text{AgJO}_3$ ,  $\text{AgCN}$  und auch  $\text{TlJ}$  gehören; welche keine Induktionsperiode der Ausscheidung aus rein wässrigen übersättigten Lösungen aufweisen, werden niemals, ohne Zugabe eines kolloidalen Mediums, rhythmisch gefällt werden können. Kolloidale Medien, wie Gelatine oder Agar-Agar, rufen nur bei äusserst geringen Übersättigungen der genannten Salze eine kurze Induktionsperiode hervor, woraus zu folgern ist, dass selbst bei Gegenwart von Gelatine oder Agar-Agar bei der Diffusion von z. B.  $\text{AgNO}_3$  in eine Lösung eines Chlorids, Bromids oder Jodids, die normalen rhythmischen Schichtungen nicht entstehen können, oder falls sich dieselben bilden, dann sind dieselben so dicht gelagert, dass man die einzelnen Schichten nicht, oder fast nicht differenzieren kann.

Vergleicht man die Angaben des Schrifttums über die Bildung rhythmischer Schichtungen der einzelnen Silberhalogenide, des  $\text{AgCNS}$ ,

---

<sup>1)</sup> Latv. Univ. Raksti, XIV. 559 (1926).

AgCN, sowie der Thalloalze, so finden wir nirgends bestimmte Angaben darüber, dass diese Stoffe in normalen kristallinen rhythmischen Schichtungen mit klaren Zwischenräumen, bei der Fällung in Gegenwart von kolloidalen Medien, erhalten worden sind.

— So findet man bei J. Hausmann<sup>2)</sup>, welcher sehr ausführlich die Bildung rhythmischer Niederschläge untersuchte, dass die erwähnten Salze in Form von dichten und weniger dichten Schichten erhalten werden können. Die Thallohologenide dagegen gelang es weder Hausmann, noch irgend einem späteren Forscher rhythmisch zu fällen.

A. C. Chatterji und N. R. Dhar<sup>3)</sup> vertreten die Ansicht, dass es zwei Arten von rhythmischen Schichtungen gibt. „Die Ringe, oder Schichten, der ersten Art sind durch niederschlagsfreie, klare Zwischenräume getrennt, die der zweiten bestehen aus abwechselnden Schichten von koaguliertem und kolloid gelöstem Stoff, wobei gewöhnlich die Ringe und die Zwischenräume verschiedene Farben besitzen.“

Diese Autoren erhielten z. B. bei Diffusionsversuchen in Gelatine:

AgJ — in Form weisser und grauer Bänder,

AgCl — graue und weisse Zonen in einem kontinuierlichen Niederschlag,

AgCN — abwechselnd Bänder von verschiedenen Farben,

AgBO<sub>2</sub> — abwechselnd weisse und schwarze Bänder.

M. Dounin und F. Schemjakin<sup>4)</sup> konnten bei Versuchen der rhythmischen Fällungen von AgCl nach der Reaktion:  $\text{AgNO}_3 + \text{KCl} = \text{AgCl} + \text{KNO}_3$  in Gelatine keine rhythmischen Niederschläge beobachten.

Als J. Brodersen<sup>5)</sup>, nach der Versuchsanordnung von Notboom, in eine Lösung von 10% AgNO<sub>3</sub>, die sich zwischen einem Objektträger und dem Deckglas befand, vom Rande aus eine Lösung von 2% NaCl diffundieren liess, beobachtete er unter dem Mikroskop die Bildung von Schichtungen des AgCl. Dieselben haben aber hier nichts gemeinsames mit den normalen periodischen Schichtungen, welche infolge periodischer Kristallisation der Salze bei Diffusionsversuchen

<sup>2)</sup> J. Hausmann, Über Niederschlagsbildung in Gallerten. Dissertation, Berlin 1904.

<sup>3)</sup> Kolloid-Ztschr. 40, 97 (1926).

<sup>4)</sup> Kolloid-Ztschr. 47, 335 (1929).

<sup>5)</sup> Kolloid-Ztschr. 35, 21 (1924).

entstehen. Die Schichtungen zwischen Objekt- und Deckglas entstehen hier deswegen, weil „das sehr feinkörnige, in Brown'scher Bewegung begriffene  $\text{AgCl}$ , wird von der eindringenden  $\text{NaCl}$ -Lösung ein kleines Stückchen ins Innere getrieben und führt dort zu einer Verstopfung des capillaren Raumes. Erst in einem Abstand davon bildet sich die folgende Linie.“ Die Ursache der Entstehung der Schicht ist hier somit eine rein mechanische Erscheinung.

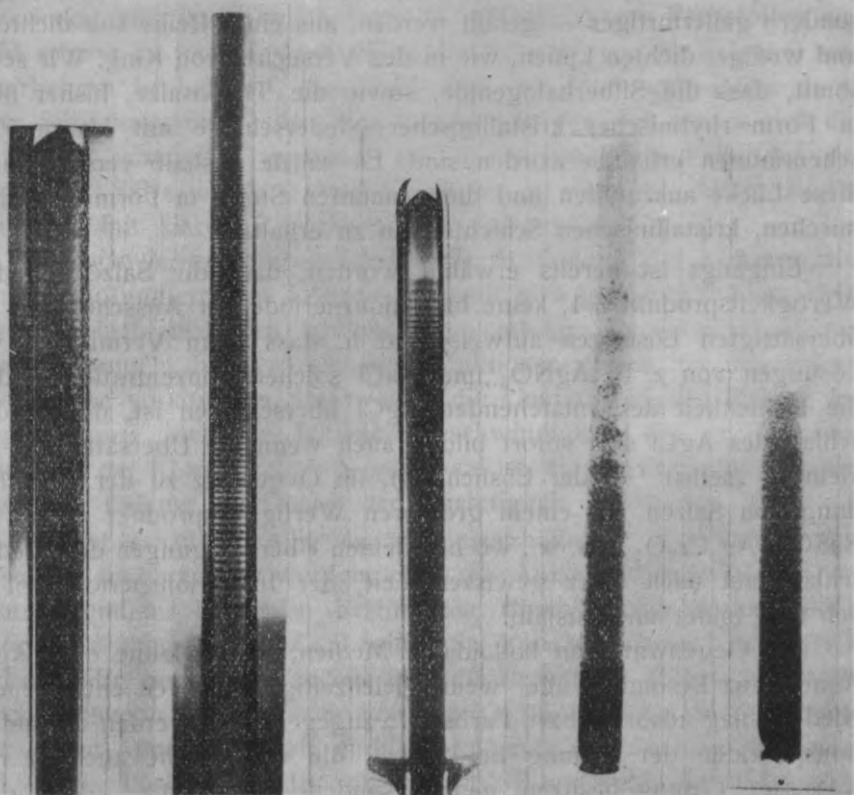


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 4

Fig. 5

In neuerer Zeit lässt N. King<sup>6)</sup>, durch eine feine Öffnung im Deckglas, eine 2-molare Lösung von  $\text{AgNO}_3$  in eine 1-molare Lösung von  $\text{KCl}$ , die sich zwischen dem Objektglas und dem Deckgläschen befindet, hereindiffundieren und erhält gleichfalls Schichtungen von  $\text{AgCl}$ . Wie aus der Fig. 12 der Arbeit von King zu ersehen ist, be-

stehen diese Schichtungen nicht aus periodischen Kristallfällungen, sondern aus einem dichten und weniger dichtem Gel, in welchem vereinzelt AgCl-Kristalle verstreut liegen. Die Diffusionsversuche des Autors sind mit sehr konzentrierten Lösungen ausgeführt, was zur Bildung gallertartiger Niederschläge führen muss. Wie im vierten Teil der vorliegenden „Studien“ gezeigt werden wird, bestehen rhythmische Schichtungen von Stoffen, besonders von Hydroxyden ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  u. s. w.), welche nicht in Form kristallinischer Niederschläge, sondern gallertartiger — gefällt werden, aus einer Reihe von dichteren und weniger dichten Linien, wie in den Versuchen von King. Wir sehen somit, dass die Silberhalogenide, sowie die Thallosalze, bisher nicht in Form rhythmischer kristallinischer Niederschläge mit klaren Zwischenräumen erhalten worden sind. Es wurde deshalb versucht auch diese Lücke auszufüllen und die genannten Stoffe in Form von rhythmischen, kristallinischen Schichtungen zu erhalten.

Eingangs ist bereits erwähnt worden, dass die Salze mit dem Wertigkeitsprodukt = 1, keine Induktionsperiode der Ausscheidung aus übersättigten Lösungen aufweisen, d. h. dass beim Vermischen von Lösungen von z. B.  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{NaCl}$  solcher Konzentrationen, dass die Löslichkeit des entstehenden AgCl überschritten ist, der Niederschlag des AgCl sich sofort bildet, auch wenn die Übersättigung nur klein ist (selbst  $\frac{1}{10}$  der Löslichkeit), im Gegensatz zu der Ausscheidung von Salzen mit einem grösseren Wertigkeitsprodukt als 1, wie  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  u. s. w., wo bei kleinen Übersättigungen der Niederschlag erst nach einer gewissen Zeit, der Induktionsperiode, plötzlich sich bildet und ausfällt.

Bei Gegenwart von kolloidalen Medien, wie Gelatine oder Agar-Agar, ganz besonders aber wenn gleichzeitig durch den entstehenden Niederschlag adsorbierbare Farbstoffe zugegen sind, werden die Induktionsperioden der Fällung bei Salzen, die eine solche auch in rein wässriger Lösung besitzen, ganz besonders verlängert.

Werden Salze vom Typus des AgCl, die in rein wässriger Lösung keine Unstetigkeit bei der Fällung aufweisen, bei Gegenwart von Gelatine oder Agar-Agar gefällt, so tritt nur bei sehr kleinen Übersättigungen (0,25—0,5 der Löslichkeit) eine kaum merkbare Induktionsperiode auf. Aus diesem Grunde lassen sich diese Salze auch bei

\*) Acta et Commentationes Universitatis Tartuensis (Dorpatensis), A XII, 6. 9 (1927).



Gegenwart dieser Kolloide nur schwer rhythmisch fällen, denn infolge der geringen Unstetigkeit bei der Fällung liegen die Schichten so dicht beieinander, dass man sie nicht differenzieren kann. Sind aber gleichzeitig adsorbierbare Farbstoffe zugegen, so können auch hier die Induktionsperioden verlängert werden (bei TIJ bis zur doppelten Löslichkeit und mehr), so dass die Unstetigkeit grösser wird und auch hier bei Diffusionsversuchen eine normale rhythmische Fällung mit klaren Zwischenräumen zu erwarten war. Die Auswahl von, durch Silberhalogenide und Thallohalogenide, adsorbierbaren Farbstoffen war nicht schwer zu treffen, denn durch die Arbeiten von K. Fajans<sup>7)</sup> und Mitarbeitern ist bekannt, dass Farbstoffe der Fluosceïn-Reihe durch diese Silberhalogenide adsorbiert werden. In der Tat erwies sich das Erythrosin vorzüglich geeignet, um die rhythmischen Fällungen der genannten Salze in Agar-Agar-Lösungen, in tadellos differenzierten Schichten mit klaren Zwischenräumen zu erhalten.

Viel schwieriger gestattete sich die Auffindung der Konzentrationen der diffundierenden Lösungen, damit sich gut ausgebildete rhythmische Schichten bilden können, denn infolge der äusserst kleinen Übersättigungen, bei welchen die Induktionsperioden bei den Silberhalogeniden vorkommen, und welche die Unstetigkeit der Fällung bedingen, muss hier die Diffusionsgeschwindigkeit der zu fällenden Ionen, die der Konzentration proportional ist, eine ganz bestimmte sein, damit die Fällung im Gebiet der Unstetigkeit erfolgt.

Um übersichtlichere Konzentrationsverhältnisse zu erhalten, sind dieselben so berechnet worden, dass die Anfangskonzentrationen der diffundierenden Lösungen bestimmten Übersättigungen der Silberhalogenide entsprechen. Z. B. sind die Konzentrationen des  $\text{AgNO}_3$  und des  $\text{KBr}$ , bei den Versuchen über die rhythmische Fällung des  $\text{AgBr}$  durch Diffusion einer Lösung von  $\text{AgNO}_3$  in ein Röhrchen, welches  $\text{KBr} + \text{Agar-Agar} + \text{Farbstoff}$  enthielt, folgendermassen berechnet worden. Die Löslichkeit des  $\text{AgBr}$  bei Zimmertemperatur beträgt  $8 \cdot 10^{-5}$  gr in 100 ccm. Einer 120000-fachen Übersättigung an  $\text{AgBr}$  würde  $8 \cdot 10^{-6} \times 12 \cdot 10^4$  gr  $\text{AgBr} = 9,6 \cdot 10^{-2}$   $\text{AgBr} = 0,868$  gr  $\text{AgNO}_3$  in 100 ccm Lösung entsprechen.

Für die  $\text{KBr}$ -Lösung bei 300-facher Übersättigung, des zu fällenden  $\text{AgBr}$ :  $8 \cdot 10^{-6} \times 3 \cdot 10^2 = 24 \cdot 10^{-4}$  gr  $\text{AgBr} = 0,00152$  gr  $\text{KBr}$  in 100 ccm.

<sup>7)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 79, 478 (1921); 105, 255 (1923).

Bei diesen Versuchen diffundiert die  $\text{AgNO}_3$ -Lösung in eine solche von  $\text{KBr}$  im Glassrohr.

Für die Löslichkeiten der Silberhalogenide und des Thallojodids wurden bei Zimmertemperatur folgende Werte angenommen:

$\text{AgCl}$ . . . . .	$1,53 \cdot 10^{-4}$ gr in 100 ccm	(Böttger)
$\text{AgBr}$ . . . . .	$8,0 \cdot 10^{-6}$ gr „ 100 „	(Böttger)
$\text{AgJ}$ . . . . .	$3,5 \cdot 10^{-7}$ gr „ 100 „	(Pöttger)
$\text{TIJ}$ . . . . .	$6,37 \cdot 10^{-3}$ gr „ 100 „	(Böttger)

Von den zahlreichen Versuchen, welche ausgeführt worden sind, um die günstigsten Konzentrationsbedingungen der Lösungen für die rhythmischen Fällungen der Silberhalogenide und des Thallojodids zu erhalten, seien hier tabellarisch nur einige wenige angeführt, welche positive Resultate ergaben.

Tabelle 1.

$\text{AgCl}$ -Fällungen in 3% Agar-Agar. Im Röhrchen  $\text{NaCl}$  — 600-fach übersättigt, bezüglich  $\text{AgCl}$ . (0.036 gr  $\text{NaCl}$  in 100 ccm) + Farbstoff.

Übersättigung des $\text{AgNO}_3$		12000	9000	6000
→				
Erythrosin	0.01%	Nach 9 Tagen sichtbare Schichtenbildung		
„	0.025%	—	Nach 11 Tagen sichtbare Schichtenbildung im oberen Teil	—
„	0.050%	—	—	—
„	0.10%	—	—	—

Ein Röhrchen mit den erhaltenen Schichtungen bei 1200-fach Übersättigung des diffundierenden  $\text{AgNO}_3$  ist als Fig. 1 abgebildet. Im unteren Teil des Röhrchens werden die Schichtungen immer dichter und gehen schliesslich in einen kontinuierlichen Niederschlag über. Bei anderen Übersättigungsverhältnissen der diffundierenden Lösungen des  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{NaCl}$  konnten keine rhythmischen Schichtungen beobachtet werden.

Die hier angeführten Konzentrationsverhältnisse der verwendeten Lösungen sind noch nicht die günstigsten, denn wie weiter bei den Fällungen des  $\text{AgBr}$  gezeigt werden wird, müssen bei richtigen Konzentrationsverhältnissen die rhythmischen Schichtungen sofort vom Diffusionsbeginn an sich bilden.

Zum Teil mag dies auch daran liegen, dass das Erythrosin vom  $\text{AgCl}$  zu wenig adsorbiert wird, wodurch die Induktionsperioden der Fällung nur wenig verlängert werden.

Tabelle 2.

AgBr-Fällungen in 0,5% Agar-Agar. Im Röhrchen KBr — 300-fach übersättigt bezüglich AgBr (0.0015 gr KBr in 100 ccm).

Übersättigung des AgNO <sub>3</sub>	120000	90000	60000	30000
Erythrosin 0.01%	—	—	—	Nach 12 Tagen einige Schichten im oberen Teil des Röhrchens
„ 0.025%	Nach 12 Tagen feine Schichten im oberen Teil des Röhrchens			
„ 0.050%	Nach 8 Tagen feine Schichten im oberen Teil d. R.			
„ 0.10%	Nach 12 Tagen feine Schichten im oberen Teil d. R.			
„ 0.25%	—	—	—	—

Tabelle 3.

AgBr-Fällungen in 2% Agar-Agar; KBr — 300-fach übersättigt bezüglich AgBr (0.0015 gr KBr in 100 cm<sup>3</sup>).

Übersättigung des AgNO <sub>3</sub>	120000	90000	60000	30000
Erythrosin 0.025%	—	—	—	—
„ 0.050%	Nach 4 Tagen beginnen schöne feine Schichtungen zu entstehen welche das ganze Röhrchen ausfüllen			
„ 0.10%	gleichfalls			

Der Versuch mit 90000-facher Übersättigung des diffundierenden AgNO<sub>3</sub> und 0,05%. Konzentration des Erythrosins ist in Fig. 2 abgebildet. Die untersuchten Fällungsbedingungen des AgBr zeigern am deutlichsten, wie sehr bei den Salzen mit dem Wertigkeitsprodukt=1 die rhythmischen Fällungen an ganz bestimmte Konzentrationen der diffundierenden Salze gebunden sind. Sind dieselben richtig gewählt und wird der zugesetzte Farbstoff genügend stark adsorbiert, so entstehen die Schichtungen sofort vom Beginn des Diffusionsprozesses.

Für die rhythmischen Fällungen des AgJ wurden die günstigsten Fällungsbedingungen gefunden, wenn eine Lösung, welche 0.115 gr AgNO<sub>3</sub> in 100 ccm enthielt, in eine solche von KBr diffundierte, die 1,5% Agar-Agar, 0.0282 gr KJ in 100 ccm und 0.1% Erythrosin enthielt. Die diffundierenden Lösungen entsprechen einem Übersättigungsverhältnis bezüglich des ausfallenden AgJ —  $\frac{1600000}{800000}$ .

Infolge der kleinen Löslichkeit des AgJ und der geringen Adsorption des Erythrosins durch das gefällte AgJ sind die Schichtungen nicht so ideal ausgebildet wie beim AgBr. Man sieht die Schichtungen

mit unbewaffnetem Auge nur im oberen Teil des Diffusionsröhrchens, im unteren dagegen kann man sie nur mittelst eines Vergrößerungsglases erkennen, da sie zu dicht beieinander lagern. Eins von den erhaltenen Diffusionsröhrchen ist in Fig. 3 abgebildet.

Die erhaltenen rhythmischen Fällungen von AgCl, AgBr und AgJ sind alle kristallin, wie eine mikroskopische Untersuchung der Schichtungen, auch sofort nach ihrer Entstehung, ergab.

Das TIJ zeigt im Vergleich zu den Silberhalogeniden ein ganz anderes Fällungsverhalten. Fällt man z. B. einerseits AgCl nach der Reaktion  $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 = \text{AgCl} + \text{NaNO}_3$  und andererseits  $\text{Ti}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} = 2\text{TiCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ , wobei die Konzentrationen der Lösungen so gewählt sind, dass die Niederschläge von AgCl und TiCl bei denselben Übersättigungen entstehen, so werden die Niederschläge des TiCl stets bedeutend gröber, kristallinisch sein, wie diejenigen des AgCl. Dies deutet darauf hin, dass die Zahl der Kristallisationskeime beim TiCl, die gleiche Übersättigung vorausgesetzt, kleiner ist als beim AgCl. Ausserdem scheint die Kristallisationsgeschwindigkeit des TiCl grösser als die des AgCl zu sein. Bei der Fällung des TIJ findet man im Vergleich mit AgJ ganz ähnliche Verhältnisse.

Wie bereits im ersten Teil der vorliegenden Studien gezeigt worden ist, kann man bei der Fällung des TIJ durch Zusatz von Agar-Agar und Erythrosin kurze Induktionsperioden hervorrufen, worauf fussend es gelingen müsste, trotz gegenteiligen Angaben des Schrifttums, auch das TIJ rhythmisch zu fällen. Die günstigsten Konzentrationsverhältnisse waren hier die folgenden:

1) Bei der Diffusion einer  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$ -Lösung, welche bezüglich des zu fällenden TIJ — 200-fach übersättigt war in ein Röhrchen, welches eine KJ-Lösung in 0,5% Agar-Agar und 0,05% Erythrosin enthielt. (Die Konzentration des KJ entsprach einer 100-fach übersttigten Lösung bezüglich TIJ.) Eins von den erhaltenen Diffusionsröhrchen ist auf Fig. 4 abgebildet. Im oberen Teil des Röhrchens sieht man periodische Schichtungen, die aber hier infolge der geringen Keimzahl nicht scharf ausgebildet sind.

2. Schärfere Schichten entstehen, wenn man bei gleichen übrigen Bedingungen die Konzentrationen des  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  und des KJ erhöht, und zwar die des ersteren entsprechend einer 500-fachen Übersättigung (bezogen auf TIJ) und des KJ entsprechend einer 600-fachen Übersättigung. Das TIJ wird, wie Fig. 5 angibt, in Form scharfer Schicht-

tungen gefällt, wobei die Zwischenräume auch mit Kristallen des TIJ durchsetzt sind.

Die vorliegenden Versuche zeigen somit, dass auch Salze mit dem Wertigkeitsprodukt = 1 in Form rhythmischer, kristallinischer Fällungen erhalten werden können.

Fräulein A. Dombrowski sage ich für Ausführung der zahlreichen Versuche, welche die Bestimmung der günstigsten Konzentrationsverhältnisse erforderte, meinen herzlichsten Dank aus.

Analytisches und synthetisches Laboratorium,

15. II. 1930.

## Pārsātinātu šķīdumu studijas

Valdemārs M. Fišers

(Ar 5 figūrām)

### III. Sudrabhalogenīdu un tallojodīda ritmiskās nogulsnes.

#### Kopsavilkums.

Šajā apcerējumā tiek pierādīts, ka sāļi, kuŗu vērtību reizinājums = 1 un pie kuŗiem pieskaitāmi AgCl, AgBr, AgJ un TIJ, agar-agara un eritrozīna klātbūtnē var tikt iegūti ritmisku nogulšņu veidā, kas pēc literatūras datiem līdz šim nav izdevies.

Ja koncentrāciju attiecības pareizi izvēlētas, tad rodas arī vienmērīgas joslas ar caurspīdīgām starpkārtām, kas piepilda visu difūzijas caurulīti.

Rīgā, Latvijas Universitātes Analītiskā un sintētiskā laboratorija.

15. II. 1930.





## Surface Energy of BaSO<sub>4</sub>

by B. Bružs and A. Jankauskis

The calculation of surface tension of solids by the aid of lattice theories is at the present time practically the only way of orientation in the question relating to that part of the energy of solids which is connected with their surface. The scarce direct experimental determinations support the values obtained from these calculations with regard to order of magnitude. This seems to remain below 1000 ergs/cm<sup>2</sup>. in most of the cases. Such an approximate statement is so far of importance as one can not expect for substances outside the range of colloidal dispersion ( $\Delta > 0,1 \mu$  with a molar surface of approximately  $10^7$  cm<sup>2</sup>) surface energies above 20 cal./mole. The absence of definition of grain size in most of the calorimetric data is more or less justified from this standpoint. On the other hand the appearance of appreciable energy differences has long been recognized in the cases where the grain size approached or exceeded the limit of colloidal dispersion<sup>1)</sup>.

The first successful attempt to use the calorimetric differences caused by different grain size for the determination of the surface tension of solids seems to be made by Lipsett, Johnson and Maass<sup>2)</sup> who determined differences in the heat of solution of coarse and sublimed NaCl.

In the present paper the magnitude of differences in the energy content of BaSO<sub>4</sub> was determined using the observation of v. Weimarn<sup>3)</sup> that sparingly soluble substances show a very marked decrease in grain size going through the whole range from coarsely

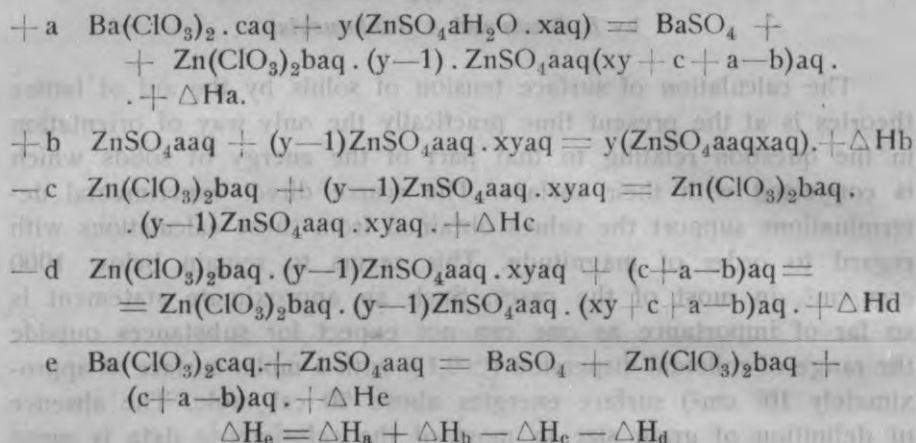
<sup>1)</sup> Thomsen, Thermochemische Untersuchungen. 3, 401.

<sup>2)</sup> Journ. Am. Chem. Soc. 50, 2701 (1928).

<sup>3)</sup> Zur Lehre von den Zuständen der Materie. Dresden 1914.

crystalline to the colloidal state when the concentration of the reagents producing these substances is increased. This type of reaction in contrast to the reaction used by Lipsett Johnson and Maass has the advantage of presenting much higher specific surfaces and consequently much higher resulting caloric decrements. A disadvantage presents the fact that on account of varying concentrations of the reagents a series of reactions has to be investigated to determine the heat content of the precipitate as referred to the standard states.

In the present case the following schema of reaction was used:



Reaction e where all substances appear in one and the same („standard“) state is divided into four reactions. The metathesis reaction itself (a) is the main factor. Reactions b and c which measure the differential heats of the appearing and disappearing soluble salts play the rôle of correction factors. It may easily be seen from the results (column 5, table 1) that this factor is of subordinate importance only. The last reaction (d) which represents the heat of dilution of the mass of the reagent by a relatively small amount of water has been entirely neglected as second order correction.

The apparatus which is described in detail in an analogous study<sup>4)</sup> represented a differential calorimeter. Its advantages were the easy manipulation and high sensitivity. The thermal effect registered by a thermobattery was calibrated by an electric heater. Table I presents the results obtained.

<sup>4)</sup> Journ. of Phys. Chem. (1930)

Table 1.

c.	$-\Delta H_a$	$\Delta H_b$	$-\Delta H_c$	$\Delta H_b - \Delta H_c$	$\Delta H_e$
0.1	4620	3020	2450	5470	850
0.5	4300	3030	2500	5530	1230
1.0	4000	3050	2460	5510	1510
2.0	4180	3110	2230	5340	1160
3.0	4340	3220	1910	5130	790
4.0	5100	3170	1380	4550	-550

c is the normality of the  $ZnSO_4$  solution.

It needs to be added that the standard substance used for the determination of the differential heat of solution of  $Zn(ClO_3)_2$  was a concentrated solution (molecular weight 398.2) of a cautiously prepared crystalline product of this rare substance. It was impracticable to use the pure salt since it was very hygroscopic. The solution was kept outside of contact with air. The recrystallized and air-dry preparation of  $ZnSO_4$  had a molecular weight of 188.7. Finally the  $Ba(ClO_3)_2$  solution was 1.86 normal. The individual values of the changes in heat content represent mean values of three determinations.

As one sees from the results of the last column the values for  $\Delta H_e$  gradually decrease with increase of the  $ZnSO_4$  solution from 0.1 to 1.0 normal, in other words the surface energy of  $BaSO_4$  increases by 660 calories. Compared with the results of an analogous series where  $BaCl_2$  reacted<sup>5)</sup> with  $MnSO_4$  (2200 cal.) we find here a lower value which will probably be due to a smaller grain size attained in that experiment. The interesting feature about the present experiments is the decrease in surface energy at concentrations of  $ZnSO_4$  higher than 1.0 normal. The possibility of incomplete reaction at these high concentrations can not come into consideration since this could only cause a decrease of  $-\Delta H_a$ . Two explanations of this behaviour contradictory to v. Weimarn's theory may be considered.

The solutions used are highly viscous and the mixing of the reagents can not be too fast. If we imagine the reaction to proceed very fast at the boundary of the mixing substances with nuclei formation, and the formation of new boundaries to be small then the

<sup>5)</sup> Journ. of phys. Chem.

reaction will proceed in a viscous medium of actually smaller concentration of the reacting substances. That this situation, where apart from the velocities of crystallization and of nuclei formation the velocity of mixing should be considered, may actually occur has been noticed during the preparation of  $\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2$ . When the concentrated (hot) solution of  $\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2$  was liberated from a small excess of  $\text{ZnSO}_4$  by addition of a drop of a  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$  solution one could see that the latter remained like an oil drop on the  $\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2$  solution and in approximately half a minute several mm long  $\text{BaSO}_4$  needles crystallized out.

Although this explanation seems to us to be the correct one we do not want to overlook another possibility: Since the precipitated  $\text{BaSO}_4$  remains in a concentrated solution of  $\text{ZnSO}_4$  its surface energy (free energy) may be decreased by adsorption from the solution. If no specific surface action is assumed the adsorption effect will be proportional to the increased surface effect and one could expect no deviations from a v. Weimarn curve. If on the other hand we may use the experience of heterogeneous catalysis and assume the appearance of specific adsorption activity only when the subdivision is reached where edges and corners predominate then the decrease of the surface energy effect will be natural for the region of high dispersion. Further experience for example with  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$  may help to decide between the two explanations.

#### Summary.

The changes of surface energy of  $\text{BaSO}_4$  caused by the conditions of precipitation are determined by a calorimetric method.

Energy differences up to 2000 cal./mole are observed.

An unexpected decrease of surface energy at very high concentrations is discussed.

Ph.-Chem. Lab., University of Latvia.

Presented to the Faculty, December 4, 1929.



## Barija sulfāta virsmas enerģija

*B. Bružs un A. Jankauskis*

Termoķīmiska prakse un teoretiski aprēķini rāda, ka cietu vielu virsmas enerģija kopējā vielas enerģijas bilancē spēlē tikai mazu lomu visos gadījumos, kur nav sasniegta koloidālās dispersijas robeža ( $0,1\mu$ ).

Lai sasniegtu lielas virsmas enerģijas diferences, tika izlietots v. Weimarn'a novērojums, ka apmaiņas reakcijās kā produktiem iegūtām grūti šķīstošām sāļīm ir ar reaģentu koncentrāciju pieaugošas specifiskas virsmas. Paralleli ar virsmas pieaugumiem sagaidītie reakcijas siltuma iztrūkumi tika noteikti kalorimetriski. Priekš  $\text{BaSO}_4$ , kas tika nogulsnēts ar 1,86 n.  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$  no 1n  $\text{ZnSO}_4$  šķīduma reakcijas siltums par 660 cal. mazāks nekā  $\text{BaSO}_4$ , nogulsnētam no 0,1 n  $\text{ZnSO}_4$ .

Preteji pēc v. Weimarn'a likuma sagaidītam rezultātam,  $\text{BaSO}_4$  rašanās siltums pie nogulsnēšanas no šķīdumiem ar koncentrāciju lielāku par 1 n pieaug līdz ar koncentrāciju. Šī parādība var tikt iztulkota divējādi: a) Pie ļoti viskoziem šķīdumiem bez kristalizācijas un kristallu rašanās ātrumiem vēl jāievēro samaisīšanas ātrums. Pie lēnas samaisīšanās viskozos šķīdumos izaug lielāki kristalli, un virsmas enerģija krit. b) Pie sevišķi maziem kristalli dominē uz šķautnēm un stūriem atrodošies atomi, un, ja beidzamiem pieraksta no heterogenās katalizes pazīstamas specifiskas adsorbcijas īpašības, tad virsmas enerģijas pamazināšanās izskaidrojama ar palielinātu adsorbciju.

L. U. fiz.-ķīm. laborātorija.

...vismas enerģijas vietas enerģija  
...vismas enerģijas vietas enerģija  
...vismas enerģijas vietas enerģija

...vismas enerģijas vietas enerģija  
...vismas enerģijas vietas enerģija  
...vismas enerģijas vietas enerģija

...vismas enerģijas vietas enerģija  
...vismas enerģijas vietas enerģija  
...vismas enerģijas vietas enerģija

...vismas enerģijas vietas enerģija  
...vismas enerģijas vietas enerģija  
...vismas enerģijas vietas enerģija

LU bibliotēka



220040863

134420

- Nr. 7. **A. Liepiņš** (Leepin) Par simmetri-  
skiem di-n-alkil-di-fenil-etaniem un  
to stereoisomeriju . . . . . 145  
Über die symmetrischen Di-n-alkyl-  
di-phenyl-äthane und ihre Stereo-  
somerie . . . . . 228
- Nr. 8. **Kārlis Štrenks** (Carl Strenk) Par  
sēra fluorīdu  $S_2 F_2$  . . . . . 233  
Über Schwefelfluorid  $S_2 F_2$  . . . . . 261
- Nr. 9 **Waldemar M. Fischer** (Fišers) Stu-  
dien an übersättigten Lösungen III. 263  
Pārsātinātu šķīdumu studijas III. . 271
- Nr. 10 **B. Bružs and Jankauskis** Surface  
Energy of  $BaSO_4$  . . . . . 272-a  
Barija sulfāta virsmas enerģija . . 272-e