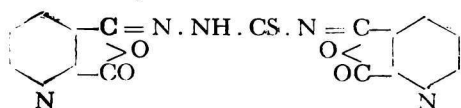
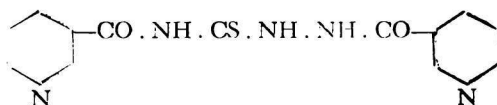


dichinolinoylsemitiokarbazid a dinikotinoylsemitiokarbazid, ktoré  
boly identifikované.



$\beta$ -izo-dichinolinoylsemitio-  
karbazid



dinikotinoylsemitiokarbazid

*Ústav organickej chemie  
Přírodovědecké fakulty Masarykovy university,  
Brno.*

The reaction conditions of the condensation of the quinolinic  
anhydride and semithiocarbazide.

Summary.

In this work conditions were studied for the condensation of  
the quinolinic anhydride and semithiocarbazide; the influence of  
the medium was also investigated. Under the influence of different  
media amorphous  $\beta$ -iso-diquinolinoylsemitioicarbazide and crystal-  
line dinicotinoylsemitiokarbazide were prepared from the same  
constituents.

*Institute of Organic Chemistry  
of the Masaryk University, Brno.*

## Koordinácia jednomocných alkoholov, éteru alebo acetonu k vodíkovému ionu.

BLAHOŠLAV STEHLÍK

### I. Úvod.

Sýtenie metanolu, etanolu, propanolu, butanolu a oktanolu  
chlorovodíkom pri teplotách až do  $100^{\circ}$  nad ich bodom topenia  
ukazuje podľa G. K o h n a <sup>1)</sup> na tvorenie molekulových slúčenín  
typu  $ROH \cdot HCl$ . Aj roztoky alkoholov v kvapalinách, ktoré samy  
 $HCl$  prakticky nerozpúšťajú (napr. v benzéne), rozpúšťajú  $HCl$   
v množstve, ktoré je ekvimolárne s množstvom alkoholu.

Naproti tomu E. H. Archibald a D. McIntosh <sup>2)</sup>  
zistili na krivkách topenia v sústave propanolu s  $HCl$  aj moleku-  
lovú slúčeninu  $C_3H_7OH \cdot 5HCl$ . Podobnou termickou analýzou sú-  
stavy éteru alebo acetonu s  $HCl$  našiel M. Hirai <sup>3)</sup> iba slúčeniny  
 $(C_2H_5)_2O \cdot 2HCl$  a  $(CH_3)_2CO \cdot HCl$ , zatiaľ čo D. McIntosh <sup>4)</sup>

aj pri opakovaní starších pokusov, vykonaných spoločne s O. Maasom<sup>5)</sup>, dokázal aj slúčeniny  $(C_2H_5)_2O \cdot HCl$ ,  $(C_2H_5)_2O \cdot 5HCl$  a  $(CH_2)_2CO \cdot 5HCl$ . Etylénglykol s  $HCl$  podľa D. McIn-tosha<sup>6)</sup> nereaguje.

V sústave etyléteru alebo izoamyléteru s  $H_2SO_4$  našli V. Čelincev a N. Kozlov<sup>7)</sup> slúčeniny typu  $R_2O \cdot H_2SO_4$  a  $2R_2O \cdot H_2SO_4$ , čomu nasvedčujú aj merania elektrickej vodivosti M. Usanoviča<sup>8)</sup>. Tvorenie týchto slúčenín je zrejmé aj z kryoskopických meraní v  $POCl_3$ , no nie v kyseline octovej.

Nový osmotický zjav, popísaný autorom<sup>9)</sup>, umožňuje zisťovať molekulové slúčeniny v rozriedených vodných roztokoch za obvyčajnej teploty. Za týchto odlišných podmienok sa dá, pravda, očakávať odlišné stoechiometrické složenie.

## II. Meranie.

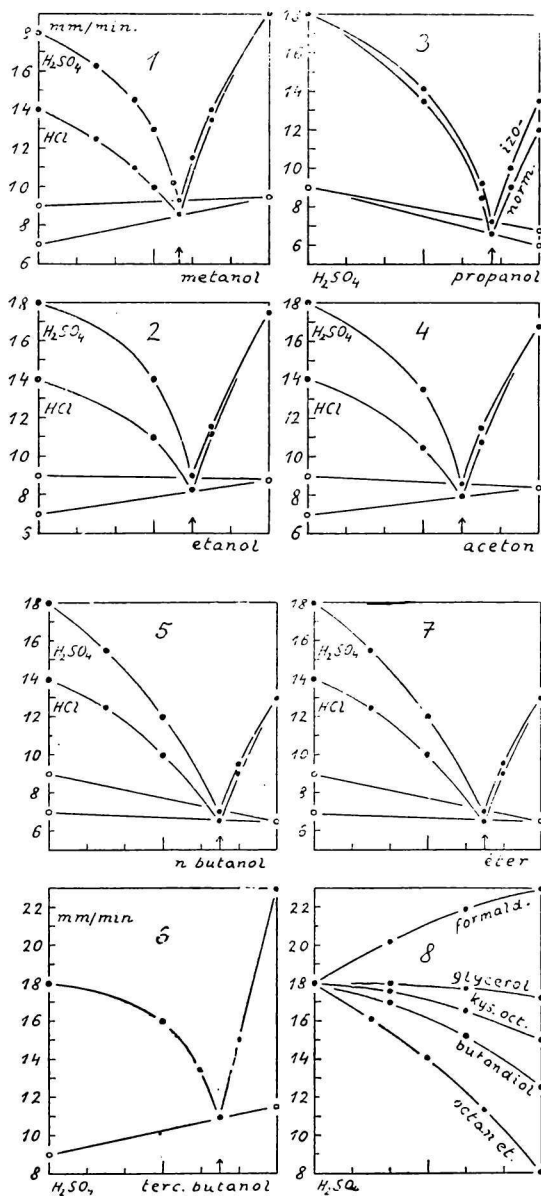
Roztoky  $m/2 HCl$  alebo  $m/4 H_2SO_4$  boli miešané s roztokmi organických látok uvedených v tab. I.

Tabuľka I.

obr.	A	m	B	m	A : B	
1	metanol	2	$H_2SO_4$	$\frac{1}{4}$	15 : 10	6
	metanol	2	HCl	$\frac{1}{2}$	15 : 10	6
2	etanol	1	$H_2SO_4$	$\frac{1}{4}$	16 : 8	4
	etanol	1	HCl	$\frac{1}{2}$	16 : 8	4
3	propanol	$\frac{1}{2}$	$H_2SO_4$	$\frac{1}{4}$	20 : 5	4
	izopropanol	$\frac{1}{2}$	$H_2SO_4$	$\frac{1}{4}$	20 : 5	4
4	aceton	1	$H_2SO_4$	$\frac{1}{4}$	16 : 8	4
	aceton	1	HCl	$\frac{1}{2}$	16 : 8	4
5	butanol	$\frac{1}{2}$	$H_2SO_4$	$\frac{1}{4}$	18 : 6	3
	butanol	$\frac{1}{2}$	HCl	$\frac{1}{2}$	18 : 6	3
6	terc. butanol	$\frac{1}{2}$	$H_2SO_4$	$\frac{1}{4}$	18 : 6	3
7	dietyléter	$\frac{1}{2}$	$H_2SO_4$	$\frac{1}{4}$	18 : 6	3
	dietyléter	$\frac{1}{2}$	HCl	$\frac{1}{2}$	18 : 6	3
8	formaldehyd	4%	$H_2SO_4$	$\frac{1}{4}$	—	0
	glycerol	$\frac{1}{2}$	$H_2SO_4$	$\frac{1}{4}$	—	0
	kys. octová	1	$H_2SO_4$	$\frac{1}{4}$	—	0
	butandiol	4%	$H_2SO_4$	$\frac{1}{4}$	—	0
	octan etylnatý	$\frac{1}{2}$	$H_2SO_4$	$\frac{1}{4}$	—	0

Lineárne extrapolovaná počiatková rýchlosť osmózy trstinovou blanou sa mení so složením roztoku, ako ukazujú diagramy 1—8. Keď je graf složený z dvoch oblúkov, leží ich priesečník na pomocnej priamke, ktorá spojuje body polovičných rýchlostí osmózy do pôvodných roztokov použitých na miešanie. Složenie mie-

šaniny, ktoré odpovedá priesečníku kriviek, uvádza tab. I. najprv. objemovým pomerom smiešaných roztokov a potom počtom molekúl organickej látky, ktoré pripadajú na jeden ion vodíka. Na pr.  $15\text{cm}^3$   $2\text{m}$   $\text{CH}_3\text{OH}$  pripadá na  $10\text{cm}^3$   $\text{m}/4$  čiže  $\text{n}/2$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Pretože v tom istom objeme je  $2 : 1/2 = 4 \times$  viacej molekúl  $\text{CH}_3\text{OH}$  ako  $\text{H}^+$ , znásobíme objemový pomer  $15 : 10 = 3/2$  štvormi: Na vodíkový ion pripadá  $3/2 \times 4 = 6$  molekúl  $\text{CH}_3\text{OH}$ .



### III. Výsledky.

Stoichiometrický pomer molekuloých slúčenín jednomocných alkoholov, éteru alebo acetonu s  $H_2SO_4$  je ten istý ako s  $HCl$ , keď nepočítame s molaritou, ale s normalitou kyseliny. Z toho možno usudzovať, že ide o molekulové slúčeniny organických látok s vodíkovými ionmi  $H^+$  (prípadne s hydroxoniovými  $H_3O^+$ ) a nie s anionmi kyselín. Tento úsudok sa opiera o výsledky práce V. Kellöho,<sup>10)</sup> že kyslík jednomocného alkoholu, éteru alebo acetonu sa v molekulovej slúčenine viaže k hydroxylovému vodíku viacmocného alkoholu, karbonovej kyseliny alebo formaldehydu, ktorý reaguje analogicky ako etylénglykol, pretože sa vo vodnom roztoku mení v metylénglykol, ako z Ramanovho zjavu dokázal P. Krishnamurti:<sup>11)</sup>  $CH_2O + H_2O = CH_2(OH)_2$ . Silné kyseliny sa zaraďujú do skupiny látok, v ktorých je vedľajšia väzba lokalizovaná na vodík a ktoré V. Kellö označuje ako „kladné“. Reagujú preto iba so „zápornými“, kde sa vedľajšia väzba lokalizuje na kyslík (s jednomocnými alkoholmi, éterom a acetonom) a nereagujú s „kladnými“ (s glycerolom, formaldehydom, kyselinou octovou) ani s „neutrálnymi“ (s butandiólom [1,4], etylesterom kyseliny octovej).

Počet molekúl jednomocného alkoholu, éteru alebo acetonu, ktoré sa adujú k vodíkovému (hydroxoniovému) iónu, je daný koordinačnými číslami: 6 pre metanol, 4 pre etanol, propanol a aceton, 3 pre butanol a dietyléter. Z tab. II., kde sú uvedené celkové molekulové váhy adovaných organických látok pri koordinačnom čísle jednak pozorovanom a jednak najbližšie vyššom, vidno, že vodíkový ion „unesie“ maximálnu molekuloú váhu, ktorá leží medzi 240,5 a 256,3.

Tabuľka II.

, Koordinácia	pozorov.		vyššia	
metanol	6	192,2	8	256,3
etanol	4	184,3	6	276,4
propanol	4	240,5	6	360,5
aceton	4	232,3	6	348,5
butanol	3	222,4	4	296,5
dietyléter	3	222,4	4	296,5

### Súhrn.

Meraním rýchlosti osmózy trstinovou blanou do miešania  $m/4 H_2SO_4$  alebo  $m/2 HCl$  s jednomocnými alkoholmi, éterom alebo acetonom zistili sa molekulové slúčeniny, v ktorých sa k vodíkovému ionu koordinuje 6 metanolov, 4 etanoly, propanoly, izopropanoly alebo acetony a 3 normálne alebo terciárne butanoly

alebo dietylétery. Vodíkový ion „unesie“ koordinované molekuly s maximálnou váhou ležiacou medzi 240,5 a 256,3.

*Ústav fyzikálnej chémie  
Slovenskej vysokej školy technickej  
v Bratislave.*

#### R é s u m é

La coordination d'alcools monovalents ou d'éther ou d'acétone envers l'ion de hydrogène.

La mesure de la vitesse de pénétration osmotique de l'eau travers de membrane de canne dans un mélange consistant d'acide de  $m/4$   $H_2SO_4$  où  $m/2$   $HCl$  combiné avec les alcools monovalents, avec l'éther diéthylique où l'acétone a décélé des composés moléculaires dans lesquels à un ion hydrogène sont coordonnés 6 molécules d'alcool méthylique, 4 molécules d'alcool éthylique où 4 molécules d'acétone et 3 molécules d'alcool butylique normal ou tertiaire ou enfin 3 molécules d'éther diéthylique. L'ion hydrogène est à l'état de „supporter“ des molécules coordonnés de poids moléculaire de 240,5 jusqu'à 256,3 maximum.

*Institut de chimie-physique  
de l'École Polytechnique Slovaque de Bratislava.*

#### L i t e r a t ú r a.

<sup>1)</sup> G. Kohn, ber. **65**, 589 (1932). <sup>2)</sup> E. H. Archibald, D. McIntosh, J. Chem. Soc. **85**, 919 (1904). <sup>3)</sup> M. Hirai, Bull. Chem. Soc. Japan **1**, 123 (1926); Z. **97**, II, 2051 (1926). <sup>4)</sup> D. McIntosh, Chem. News **138**, 214 (1929); Z. **100**, I, 2632 (1929). <sup>5)</sup> O. Maas, D. McIntosh, J. Am. Chem. Soc. **35**, 535 (1913). <sup>6)</sup> D. McIntosh, Trans. Roy. Soc. Canada, **19** III, 71 (1925); Brit. Chem. A. **1926** A, 144 (1926). <sup>7)</sup> W. Tschelinzew, N. Koslow, Journ. Rus. Phys. Chem. Ges. **46**, 708 (1914); Z. **86**, I, 828 (1915). <sup>8)</sup> M. Usanovich, J. Gen. Chem. USSR, **4**, 215, (1934); Chem. A. **29**, 982 (1935). <sup>9)</sup> B. Stehlik, Chem. zvesti **1**, 97 (1947). <sup>10)</sup> V. Kellö, Chem. zvesti **1**. (1947). <sup>11)</sup> P. Krishnamurti, Indian J. Physics **6**, 309 (1931).

#### R E F E R Á T Y

## Chemická konštitúcia a insekticídne vlastnosti kontaktných jedov.

MIROSLAV ZIKMUND

Z kontaktných jedov, ktoré usmrcujú hmyz (Insecta), len čo prídu do styku s jeho pokožkou, už dávnejšie poznáme dva rastlinné preparáty, pyrethrum a derris. Pyrethrum sú sušené kvety *Chrysanthemum cinerariifolium*. Aromatizovaný extrakt pyrethra v petroleji sa nazýva flit (flytox). Derris je