

pewną nadmierną ilość NaOH. Zjawisk tych w tych oznaczeniach wykluczyć zupełnie niepodobna, rozporządzamy jednak środkami, które pozwalają nam zredukować zjawiska te do pewnego minimum. Wiemy mianowicie, że faza stała (koloidalna) tem trudniej peptyzacji ulega i tem mniej adsorbuje, im bardziej faza ta jest gruboziarnista, im mniejszą reprezentuje powierzchnię¹⁾. Gruboziarnistość zaś fazy koloidalnej w naszym przypadku powodujemy, wprowadzając do naszego układu czynnik energicznie koagulujący, np. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (wystarcza tu b. drobna ilość tej soli). Istotnie oznaczenia kwasu octowego w octanach żelaza metodą Weinlanda i Gussmanna, dokonane na zimno w obecności b. niewielkich ilości siarczynu amonowego doprowadziły mię do wyników dokładniejszych.

Metoda Weinlanda i Gussmanna oznaczania kwasu octowego znajduje zastosowanie i w tym razie, gdy chodzi o oznaczenie ilościowe w solach zasady 6-cio-aceto-trój-chromowej równocześnie kwasu octowego i chromu. W tym razie postępuje się według Weinlanda i Dinkelackera²⁾ w sposób następujący:

Rozpuszcza się 0,3—0,35 gr badanej substancji w bardzo małej ilości wody, zadaje się 50-cioma $\text{cm}^3 \frac{1}{5} \text{ n}$ NaOH (według Küstera z sodu metalicznego sporządzonego) i natychmiast wprowadza się tamże 25 cm^3 ca 2% go roztworu wody utlenionej (H_2O_2), którego kwasowość uprzednio już oznaczono. Pozostawia się mieszaninę w naczyniu szczelnie zamkniętym w temperaturze zwykłej na jakieś 2—3 godz., po czym mieszaninę się ogrzewa na łaźni wodnej w strumieniu wodoru, który ma wykluczyć ślady CO_2 . W ten sposób ogrzewa się mieszaninę 3 kwadransy, aż nadmiar H_2O_2 ulegnie rozkładowi. Wtedy dopiero nadmiar wprowadzonego NaOH odmiareczkujemy się $\frac{1}{5} \text{ n}$ lub $\frac{1}{10} \text{ n}$ HCl (wskaźnik fenolftaleina). W tej samej cieczy oznacza się dalej chrom. W tym celu zadaje się ciecz koło 2 gr KI i 15-ma cm^3 15-go HCl, wreszcie wydzielony jod miareczkuje się $\frac{1}{10} \text{ n}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Wynik oblicza się w ten sposób, że od 50 cm^3 wprowadzonego NaOH mianowanego odciąga się odmiareczkowany nadmiar, następnie—ilość NaOH, jaka została zużyta na zobojętnienie chromu, jako kwasu chromowego, kwasu soli odnośnej, oraz ilość NaOH zużyta na zobojętnienie kwasowości użytej do reakcji wody utlenionej; pozostała ilość NaOH odpowiadać będzie ilości kwasu octowego, który był zawarty w badanej soli.

Zauważono, że podczas utleniania trój-wartościowego chromu wodą utlenioną wydziela się często nieco wodorotlenku chromowego, który przy ogrzewaniu zbija się w kłaczkę; zdarza się to zwłaszcza wtedy, gdy w cie-

¹⁾ Zob. W. Mecklenburg, Zeitschr. f. anorg. Chemie 64, 368 (1909), 74, 207 (1912); porównaj także St. Glixelli, Chemik Polski, 1912 r. ²⁾ R. Weinland und P. Dinkelacker, Ber. d. d. Chem. Gesellsch. 42, 3006 (1909).

czy badanej znajdują się przypadkowo różne zanieczyszczenia pod postacią bardzo drobnych cząstek zawieszonych, np. drobnitkich cząstek, odprysniętych od talerza z porcelany niepolewanej, na którym suszono preparat do badania przeznaczony; w takich razach oznaczenie chromu w tej próbie jest już niemożliwe.

Getynga, Zakład chemii nieorganicznej Uniwersytetu.

Materyały do klasyfikacji organicznych produktów przyłączenia. III.

Układy: α -naftol i m-dwunitrobenzol, β -naftol i m-dwunitrobenzol, mocznik i m-dwunitrobenzol.

Przez L. Szperla i I. Gamarnikowównę.

Nie spotkawszy w literaturze wzmianek co do badań warunków równowagi w układach z naftolów i m-dwunitrobenzolu, opracowaliśmy je, posilkując się w naszych doświadczeniach metodą termiczną dokładnie opisaną w poprzednich artykułach¹⁾. Podobnie badaliśmy warunki równowagi w układzie z α -naftolu i mocznika.

Według krzywej topliwości dla układu α -naftol-m-dwunitrobenzol para ta tworzy produkt przyłączenia w stosunkach cząsteczkowych 1:1 barwy jasno-ceglastej, o p. topn. 94° . Związek ten otrzymaliśmy również za pomocą wspólnej krystalizacji składników z benzolu lub z acetonu; otrzymany tą drogą ma zabarwienie nieco jaśniejsze i p. topn. $99-100^\circ$. Różnicę w punkcie topliwości złożył przedewszystkiem należy na karb utleniania się α -naftolu tlenem powietrza w czasie doświadczenia. Podobny fakt notuje prof. Kuryłow²⁾ w pracy swej nad równowagą układu β -naftol—kwas pikrynowy, prowadzonej metodą rozpuszczalności; silniej zjawisko to wystąpiło w badaniach tegoż układu na drodze termicznej. Chcąc ostatecznie przekonać się, jaki jest punkt topnienia produktu przyłączenia β -naftol.kwas pikrynowy, Z. Urbanowska otrzymała ten preparat za pomocą krystalizacji mieszaniny składników z benzolu i oznaczyła jego punkt topn. $162-163^\circ$. Opisane spostrzeżenia prowadzą do wniosku, że w badaniach organicznych produktów przyłączenia metodą termiczną należy posilkować się oględnie, a w wypadkach pracy z materyałami, ulegającymi łatwemu utlenianiu lepiej wyrzec się tej metody na korzyść innej.

¹⁾ Chem. Polski 1913, str. 266 i 272. ²⁾ Zapiski Akad. Nauk. „Opytnoje izuczenie chim. rawnowiesij w sistemach iz dwuch i trech weszczestw“ str. 13.

Krzywa topliwości dla drugiej pary związków, to jest dla β -naftolu i m-dwunitrobenzolu, tworzy tylko jeden punkt eutektyczny, — a więc nie ujawnia istnienia produktu przyłączenia. Brak zdolności powstawania związku addycyjnego z β -naftolu i m-dwunitrobenzolu, wobec istnienia produktu α -naftol.m-dwunitrobenzol, jest zjawiskiem do pewnego stopnia nieoczekiwanym, gdyż wogóle β -naftol jest chemicznie czynniejszy od swego izomeru.

Dla pary naftol i mocznik znaleźliśmy, jak w przypadku poprzednim, tylko jeden punkt eutektyczny, z czego wnioskujemy o braku zdolności kondensacyjnej pomiędzy tymi składnikami.

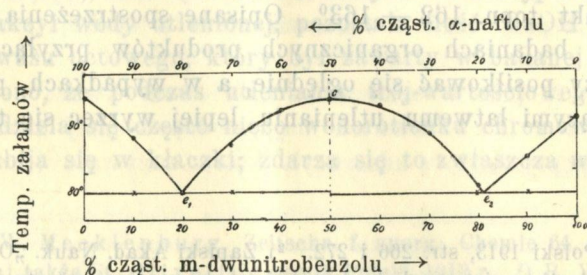
1. m-Dwunitrobenzol. α -naftol.

Mieszanki m-dwunitrobenzolu o p. topn. 90° i α -naftolu, topniejącego w 95° , ogrzewano w wodzie wrzącej do 100° , po czym przenoszono je do futerału powietrznego, gdzie ostygają do temperatury pokojowej. Zmiany temperatury notowano co minuta, posługując się termometrem rtęciowym podzielonym na stopnie. Na podstawie wyrysowanej dla każdej porcji krzywej stygnięcia otrzymaliśmy temperatury załamów, podane w tabelicy № 1, a w ostatecznym rezultacie—diagramat № 1.

Tablica № 1.

Ilości gr m-dwunitrobenzolu	Ilości gr α -naftolu	% cząst. m-dwunitrobenzolu	% cząst. α -naftolu	Temperat. załamów
		100	90	95,0
0,84	6,48	10	90	87,5
1,68	5,76	20	80	75,5
2,52	5,04	30	70	84,5
3,36	4,32	40	60	92,0
4,20	3,60	50	50	94,0
5,04	2,88	60	40	93,0
5,88	2,16	70	30	87,0
6,72	1,44	80	20	76,4
7,56	0,72	90	10	82,0
		100	100	90,0

Diagramat № 1.



Jak wskazuje diagramat, maksimum krzywej przypada na 50% cząst. składników i odpowiada temperaturze 94° ; punkt eutektyczny e_1 pomiędzy α -naftolem i związkiem m-dwunitrobenzol. α -naftol leży w temp. $75,5^\circ$, co do składu=80% cząst. α -naftolu i 20% cząst. m-dwunitrobenzolu. Obie gałęzi krzywej topliwości produktu przyłączenia są rozwinięte prawie jednakowo. Eutektyka między związkiem m-dwunitrobenzol. α -naftol i m-dwunitrobenzolem (punkt e_2) przypada w temp. 75° i składa się z 19% cząst. α -naftolu i 81% cząst. m-dwunitrobenzolu. Trwałość produktu przyłączenia odpowiada 61% cząst.

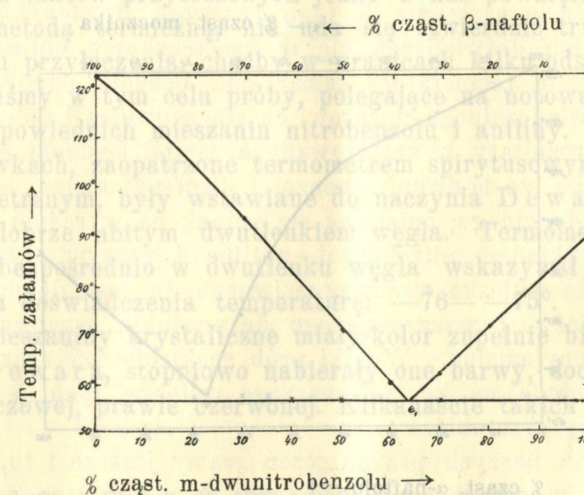
β -Naftol + m-dwunitrobenzol.

Odpowiednie ilości β -naftolu o temp. topn. 122° i m-dwunitrobenzolu, topn. w 90° mieszano razem i ogrzewano w kąpeli glicerynowej do całkowitego stopienia się; ostygnięcie do temperatury pokojowej odbywało się w futerału powietrznym. Z krzywych stygnięcia, odrysowanych na podstawie danych doświadczalnych, oznaczono temperatury załamów i eutektyk. Te ostatnie występowały niezbyt wyraźnie. Rezultaty doświadczeń ilustruje tablica № 2 i diagramat № 2.

Tablica № 2.

Ilość gr β -naftolu	Ilość gr m-dwunitrobenzolu	% cząst. β -naftolu	% cząst. m-dwunitrobenzolu	Temperat. załamów
		100		122,0
5,04	2,52	70	30	92,9
4,32	3,36	60	40	81,9
3,60	4,20	50	50	69,5
2,88	5,04	40	60	59,8
2,16	5,88	30	70	61,3
		20	80	71,0
			100	90,0

Diagramat № 2.



Krzywa topliwości układu β -naftol+m-dwunitrobenzol posiada, jak wskazuje diagramat, jeden tylko punkt eutektyczny e_1 , leżący w temperaturze $56,5^\circ$, a co do składu odpowiadający 37% cząst. β -naftolu i 63% cząst. m-dwunitrobenzolu.

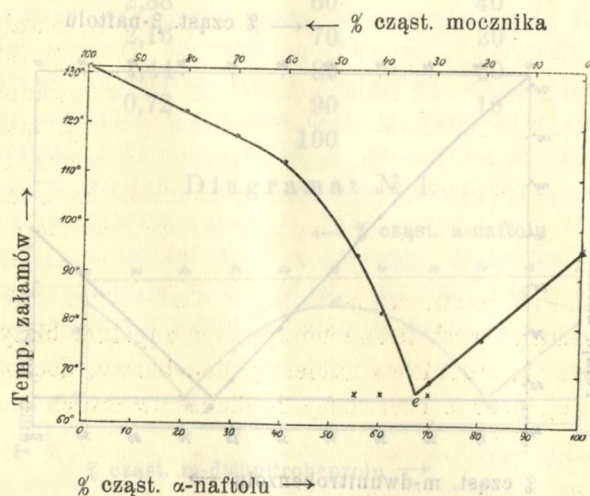
3. α -Naftol+mocznik.

Do doświadczeń używano mocznik o p. topn. 132° i α -naftol o temp. topn. 95° . Mieszanki składników, znajdujące się w probówce i futerale powietrznym ostrożnie ogrzewano do stopienia się w kąpeli olejowej; w tej też kąpeli stygły one do temperatury pokojowej. Otrzymane dane liczbowe co do temperatur załamów i eutektyk zestawiono w poniższej tabelicy i diagramacie.

Tablica № 3.

Ilości gr mocznika	Ilości gr α -naftolu	% cząst. mocznika	% cząst. α -naftolu	Temper. załamów
		100		132,0
3,60	2,16	80	20	122,5
3,15	3,24	70	30	117,9
2,70	4,36	60	40	112,8
2,25	5,40	50	50	105,0
5,94	2,02	45	55	94,3
6,48	1,80	40	60	82,3
7,56	1,35	30	70	68,8
8,04	0,90	20	80	77,0
			100	95,0

Diagramat № 3.



W pierwszym układzie nieco wygięta część krzywej topliwości, należąca do mocznika spada do połączenia się w jednym punkcie z częścią krzywej, należącej do β -naftolu. Punkt wspólny e leży w temperaturze $65,5^\circ$ i odpowiada składowi: 33% cząst. mocznika i 67% cząst. β -naftolu.

Warszawa, Uniwersytet.

Materyały do klasyfikacji organicznych produktów przyłączenia. IV.

Układy: anilina i nitrobenzol, dwufenyloamina i m-dwunitrobenzol, dwufenyloamina i 1,3,5-trójnitrobenzol.

Przez L. Szperla i M. Kaminską.

Według zdania Kremanna¹⁾ nitrobenzol i anilina nie tworzą ze sobą produktu przyłączenia. Zdanie to opiera Kremann na rezultatach, otrzymanych z badań warunków równowagi w układzie nitrobenzol—anilina, prowadzonej przez niego za pomocą metody własnej. Krzywa rozpuszczalności tego układu składa się z dwóch gałęzi i jednego punktu eutektycznego.

Do wręcz przeciwnego wniosku doszedł Ostromyslenski²⁾ na zasadzie badań spektrofotometrycznych: dowiódł on mianowicie istnienia produktu przyłączenia nitrobenzol.anilina w stosunkach cząsteczkowych 1:1. Związek ten jest nader nietrwały, łatwo rozszczepia się na składniki w nitrobenzolu lub w anilinie; rozszczepienie jednak nie jest zupełne: świadczy o tem występowanie pomarańczowego zabarwienia, gdy zlewamy razem nitrobenzol i anilinę.

Wskutek faktów przytoczonych jedno z nas powzięło myśl, czy, posilując się metodą termiczną, nie uda się stwierdzić trwałego istnienia tego produktu przyłączenia, choćby w granicach kilku odsetek cząsteczkowych. Podjęliśmy w tym celu próby, polegające na notowaniu temperatur stygnięcia odpowiednich mieszanin nitrobenzolu i aniliny. Oddzielne porcje w probówkach, zaopatrzone termometrem spirytusowym i otoczone futeralem powietrznym, były wstawiane do naczynia Dewara, napełnionego stałym i dobrze ubitym dwutlenkiem węgla. Termometr spirytusowy, umieszczony bezpośrednio w dwutlenku węgla wskazywał w ciągu całego czasu trwania doświadczenia temperaturę: -76 — -75° . W niskich temperaturach mieszaniny krystaliczne miały kolor zupełnie biały; po wyjęciu z naczynia Dewara, stopniowo nabierały one barwy, dochodzącej do ciemno-pomarańczowej, prawie czerwonej. Kilkanaście takich mozolnych prób

¹⁾ Monatshefte f. Chemie 25, 1299. ²⁾ Berl. Ber. 44, 270