

Materyały do klasyfikacji organicznych produktów przyłączenia. II.

Układy: *m*-dwunitrobenzol i rezorcyna, 1,3,5-trójnitrobenzol i rezorcyna, α -nitronaftalina i rezorcyna.

Przez L. Szperla i Z. Urbanowską.

Mając stale na uwadze ostateczny cel pracy—klasyfikację organicznych produktów przyłączenia, dążymy przede wszystkim do poznania zdolności tworzenia się połączeń addycyjnych pomiędzy przedstawicielami różnych klas związków organicznych. Po przestudyowaniu odnośnej literatury chemicznej doszliśmy do wniosku, że, między innymi, nitrowęglowodory i fenole nie były prawie badane co do zdolności tworzenia ze sobą produktów przyłączenia, oprócz bowiem pracy I. Sudborougha i S. Beara¹⁾, powierzchownie opisującej związki 1,3,5-trójnitrobenzolu i α -nitronaftaliny z α i β -naftolem, innych wzmianek nie znaleźliśmy.

Zbadaliśmy zatem warunki równowagi w układach z *m*-dwunitrobenzolu i rezorcyny, 1,3,5-trójnitrobenzolu i rezorcyny, α -nitronaftaliny i rezorcyny, częściowo wypełniając w ten sposób istniejącą lukę.

W badaniach posługiwaliśmy się metodą termiczną, opisaną w artykule poprzednim, modyfikując szczegóły tak, aby mieszaniny składników ostygły wolniej, przez co w wielu wypadkach lepiej uwidaczniają się temperatury załamów i eutektyk.

Para *m*-dwunitrobenzol i rezorcyna tworzy produkt przyłączenia barwy jasno-żółtej w stosunkach cząsteczkowych 1:1. W stanie ciekłym związek ten jest w znacznym stopniu rozszczepiony na składniki i granice jego trwałości są niezbyt znaczne.

Para 1,3,5-trójnitrobenzol i rezorcyna tworzy związek koloru żółto-pomarańczowego w stosunkach cząsteczkowych 2:1 o wybitnie wyrażonym maksimum na krzywej topliwości, szerokich granicach trwałości i punktach eutektycznych o jednakowej temperaturze pomiędzy związkiem i obydwojma składnikami.

Badania warunków równowagi dla trzeciej pary: α -nitronaftalina i rezorcyna prowadzą do wniosku, że ciała te chemicznie ze sobą się nie wiążą.

1. *m*-Dwunitrobenzol.rezorcyna.

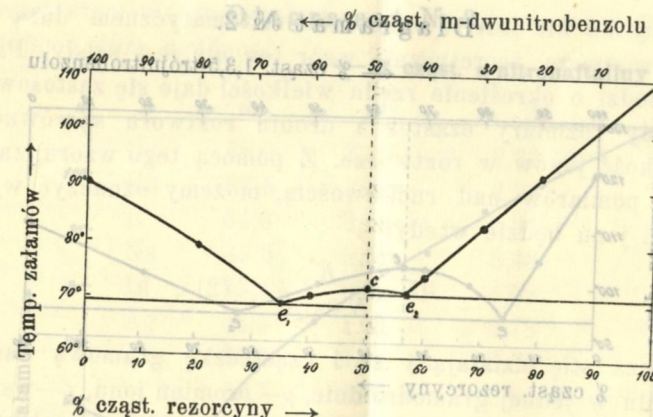
Użyto *m*-dwunitrobenzolu Mercka, przekrystalizowanego z alkoholu, o p. topn. 90° i rezorcyny, dokładnie oczyszczonej za pomocą krystalizacji z benzolu, o p. topn. 110°. Mieszaniny składników w futorale powietrz-

¹⁾ Jour. Chem. Soc. 99, 209. Ref. Ch. Z. 1911 (I), 1124.

nym ogrzewano w kąpeli olejowej do zupełnego ich stopienia się; stygnięcie mieszanin do temperatury pokojowej odbywało się bez wyjmowania ich z kąpeli olejowej. Temperatury załamów, otrzymane na krzywych stygnięcia mieszanin składników w odpowiednich stosunkach cząsteczkowych podajemy w tablicy № 1; krzywą topliwości wyobraża diagramat № 1.

| Ilości gr <i>m</i> -dwunitrobenzolu | Ilości gr rezorcyny | % cząst. <i>m</i> -dwunitrobenzolu | % cząst. rezorcyny | Temper. załamu |
|-------------------------------------|---------------------|------------------------------------|--------------------|----------------|
| 100 | 0 | 100 | 0 | 90,0 |
| 80 | 20 | 80 | 20 | 79,1 |
| 70 | 30 | 70 | 30 | 72,2 |
| 60 | 40 | 60 | 40 | 70,8 |
| 50 | 50 | 50 | 50 | 72,0 |
| 40 | 60 | 40 | 60 | 74,9 |
| 30 | 70 | 30 | 70 | 84,4 |
| 20 | 80 | 20 | 80 | 93,1 |
| 0 | 100 | 0 | 100 | 110,0 |

Diagramat № 1.



Punkt c—50% cząst. składników—odpowiada punktowi topnienia produktu przyłączenia *m*-dwunitrobenzol.rezorcyna; jego temperatura: 72°; e_1 i e_2 są to punkty eutektyczne: pierwszy pomiędzy *m*-dwunitrobenzolem i produktem przyłączenia, o składzie 65% cząst. *m*-dwunitrobenzolu i 35% cząst. rezorcyny i temp. 69°, drugi—pomiędzy związkiem *m*-dwunitrobenzol.rezorcyna i rezorcyną o składzie 44% cząst. *m*-dwunitrobenzolu i 56% cząst. rezorcyny i temp. 71°. Granice trwałości produktu przyłączenia=21% cząst.

2. 1,3,5-Trójnitrobenzol.rezorcyna.

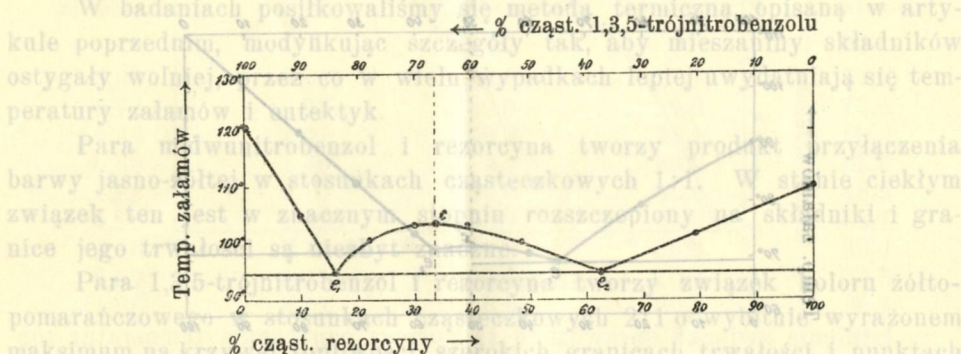
Używany do badań 1,3,5-trójnitrobenzol od Mercka po przekrystalizowaniu z alkoholu topił się w 122°. Zapas czystej rezorcyny pozostał

z pracy poprzedniej. Sposób wykonywania poszczególnych doświadczeń z mieszaninami składników pozostał bez zmiany. Otrzymane wyniki ułożono w tablicy № 2 i diagramacie № 2.

Tablica № 2.

| Ilości gr trój-nitrobenzolu | Ilości gr rezorcyny | % czast. trój-nitrobenzolu | % czast. rezorcyny | Temper. załamu |
|-----------------------------|---------------------|----------------------------|--------------------|----------------|
| | | 100,00 | 0 | 122,0 |
| 10,44 | 1,10 | 90,78 | 9,22 | 105,0 |
| 9,13 | 1,65 | 84,69 | 15,31 | 96,0 |
| 7,83 | 2,20 | 78,06 | 21,94 | 100,5 |
| 6,52 | 2,75 | 70,33 | 29,67 | 103,1 |
| 5,87 | 3,02 | 66,02 | 33,98 | 103,4 |
| 5,22 | 3,30 | 61,26 | 38,74 | 103,0 |
| 3,91 | 3,85 | 51,67 | 48,33 | 100,5 |
| 2,61 | 4,40 | 37,23 | 62,74 | 95,0 |
| 1,30 | 4,95 | 20,80 | 79,20 | 101,0 |
| | | 0 | 100,00 | 110,0 |

Diagramat № 2.



Wyraźnie zaznaczone maksimum w punkcie c świadczy o istnieniu produktu przyłączenia, wytworzonego z 1,3,5-trójnitrobenzolu i rezorcyny w stosunkach cząsteczkowych 2:1, o temperaturze topnienia 103,5°. Punkty eutektyczne c_1 i c_2 , jak pomiędzy trójnitrobenzolem i produktem przyłączenia, tak pomiędzy tym ostatnim i rezorcyną, leżą w jednej temperaturze 95°. Pierwszy co do składu odpowiada 84% czast. 1,3,5-trójnitrobenzolu i 16% czast. rezorcyny; drugi—37% czast. 1,3,5-trójnitrobenzolu i 63% czast. rezorcyny. Granice trwałości związku obejmują 47% czast.

3. α -Nitronaftalina+rezorcyna.

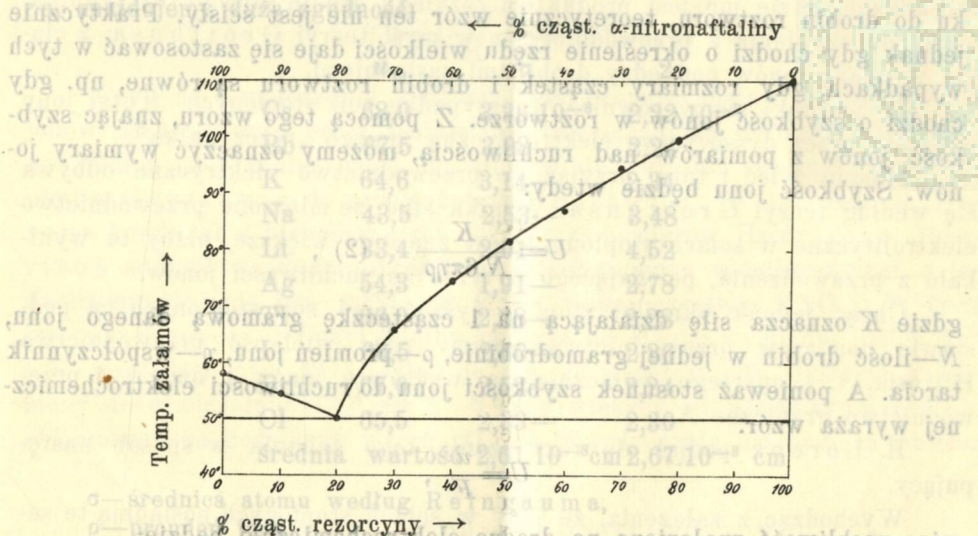
Na podstawie obserwacji temperatur stygnięcia mieszanin α -nitronaftaliny o p. topn. 58,5° i rezorcyny, topniejącej w 110°, prowadzonych

w warunkach analogicznych do podanych już wyżej, wyrysowano krzywe stygnięcia; w tablicy № 3 podano dla każdej badanej mieszaniny temperaturę załamu; w diagramacie № 3 przedstawiono graficznie warunki równowagi układu α -nitronaftalina+rezorcyna.

Tablica № 3.

| Ilości gr α -nitronaftaliny | Ilości gr rezorcyny | % czast. α -nitronaftaliny | % czast. rezorcyny | Temper. załamów |
|------------------------------------|---------------------|-----------------------------------|--------------------|-----------------|
| | | 100 | 0 | 58,5 |
| 7,78 | 0,55 | 90 | 10 | 53,8 |
| 6,92 | 1,10 | 80 | 20 | 50,0 |
| 6,05 | 1,65 | 70 | 30 | 65,8 |
| 5,19 | 2,20 | 60 | 40 | 74,5 |
| 4,32 | 2,75 | 50 | 50 | 80,4 |
| 3,46 | 3,30 | 40 | 60 | 86,5 |
| 2,59 | 3,85 | 30 | 70 | 94,1 |
| 1,73 | 4,40 | 20 | 80 | 99,3 |
| | | 0 | 100 | 110,0 |

Diagramat № 3.



Charakter krzywej topliwości mieszanin α -nitronaftaliny i rezorcyny świadczy, że ze związków tych nie tworzy się produkt przyłączenia: udało się bowiem wykazać jeden tylko punkt eutektyczny o składzie 70% czast. α -nitronaftaliny i 30% rezorcyny i temperaturze 50°. Wyraźne wygięcie części krzywej, należącej do rezorcyny, wskazuje jednak, że składniki nie zachowują się względem siebie zupełnie obojętnie.