

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.

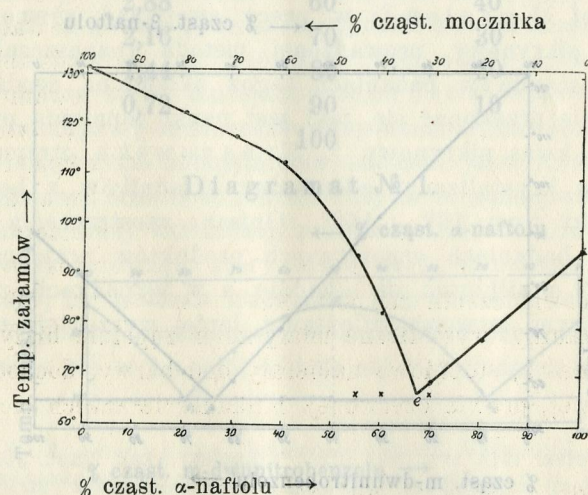
3. α -Naftol+mocznik.

Do doświadczeń używano mocznika o p. topn. 132° i α -naftol o temp. topn. 95° . Mieszaniny składników, znajdujące się w probówce i futorale 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 tablicy 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 Ostrowski²⁾ 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 tym 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 futoralem 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

dało wyniki zasadniczo zgodne z rezultatami, otrzymanymi przez Kremana. Zestawiając materiał faktyczny, dostarczony przez Kremana, Ostromyslenskiego i przez nas, dochodzimy do potwierdzenia wniosku, że w wyjątkowych wypadkach, gdy związek addycyjny jest nadzwyczaj silnie rozszczepiony na swe składniki—analiza termiczna obecności jego może nie wykazać. Wypadek powyższy był dotychczas, o ile nam wiadomo, jedynym w zakresie organicznych produktów przyłączenia. Obecnie natrafiliśmy, jak przypuszczamy, na zjawisko zupełnie podobne.

Przez stapianie mieszanin m-dwunitrobenzolu i dwufenyloaminy powstaje krwisto-czerwona ciecz; barwa utrzymuje się tylko w stanie ciekłym: po zakrystalizowaniu się masa posiada słabe brudno-żółte zabarwienie. Zlewanie razem stężonych roztworów benzolowych lub alkoholowych m-dwunitrobenzolu i dwufenyloaminy prowadzi również do wytworzenia się czerwonego zabarwienia. Gdy do takiego czerwonego roztworu dolewać alkoholu, dwusiarczku węgla, chloroformu, a zwłaszcza eteru, to barwa szybko słabnie, dając w rezultacie jasno żółte roztwory. Najprostszym wnioskiem, jaki na zasadzie przytoczonych zjawisk można wyprowadzić, jest przypuszczenie tworzenia się z m-dwunitrobenzolu i dwufenylaminy nowego związku koloru czerwonego. Zmiana barwy pod wpływem dodawania wyżej wymienionych cieczy świadczy o łatwym rozszczepianiu się tego związku, a więc o jego nietrwałości.

Rezultat dokonanej przez nas analizy termicznej, to jest krzywa topliwości układu m-dwunitrobenzol i dwufenyloamina, złożona z dwóch gałęzi i jednego punktu eutektycznego, na istnienie produktu przyłączenia nie wskazuje. Również i badania kryoskopowe w roztworze benzolowym nie dały wyników dodatnich, co do tworzenia się produktu przyłączenia. Wykonane one były w ten sposób, że najprzód do benzolu dodawano m-dwunitrobenzolu, a następnie do tego roztworu dwufenyloaminy; w całym szeregu takich doświadczeń ciężar cząsteczkowy, obliczony na podstawie obniżenia się temperatury zamarzania benzolu, odpowiadał w granicach błędu doświadczalnego ciężarowi cząsteczkowemu każdego składnika.

Tak więc, rezultaty z zastosowanych metod badania prowadzą formalnie do wniosku, że m-dwunitrobenzol i dwufenyloamina nie tworzą ze sobą związku addycyjnego; opierając się jednak na wyraźnej analogii zjawisk pomiędzy układem nitrobenzol—anilina i naszym, skłonni jesteśmy do wypowiedzenia wniosku wręcz przeciwnego, to jest do przypuszczenia istnienia nader łatwo rozszczepiającego się produktu przyłączenia m-dwunitrobenzol.dwufenyloamina. Wyniki prób spektrofotometrycznych wypadłyby prawdopodobnie na korzyść naszego wniosku, tych jednak tymczasem nie mogliśmy przerobić.

Na poparcie naszych przypuszczeń mamy jeszcze i to, że roztwory dwufenyloaminy w nitrobenzolu są również zabarwione na czerwono,

a 1,3,5-trójnitrobenzol i dwufenyloamina tworzą ze sobą produkt przyłączenia, jak to wyraźnie wykazuje odpowiednia krzywa topliwości. W związku tym na dwie cząsteczki 1,3,5-trójnitrobenzolu przypada jedna cząsteczka dwufenyloaminy. Barwa ciemno-czerwona, granice trwałości znaczne.

1. m-Dwunitrobenzol + dwufenyloamina

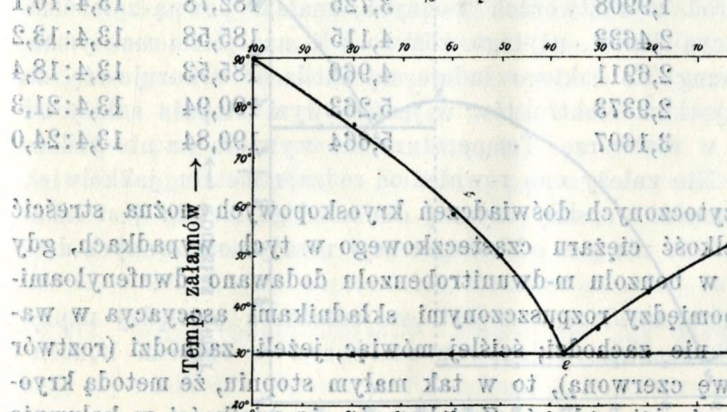
Używany do doświadczeń m-dwunitrobenzol od Mercka: topił się w 90°, a dwufenyloamina—w 54°. Przyrządzone w odpowiednich stosunkach cząsteczkowych mieszaniny składników, ogrzewane w wodzie wrzącej do 100°, ostygaly w futorale powietrznym do temperatury pokojowej. Posilkowano się termometrem rtęciowym, podzielonym na stopnie. Z wyrysowanych na zasadzie temperatur stygnięcia krzywych otrzymaliśmy dane co do załamów i eutektyk; te umieszczamy poniżej w tablicy № 1 i diagramie № 1.

Tablica № 1.

Ilości gr m-dwu- nitrobenzolu	Ilości gr m-dwu- fenyloaminy	% czast. m-dwu- nitrobenzolu	% czast. dwu- fenyloaminy	Temper. załamu
6,72	1,69	100	0	90,0
5,04	3,38	80	20	77,0
4,20	4,22	60	40	58,0
3,36	5,07	50	50	50,9
2,52	5,91	40	60	36,0
1,68	6,76	30	70	35,0
		20	80	42,9
		0	100	54,0

Diagramat № 1.

← % czast. m-dwunitrobenzolu



Dwie gałęzi krzywej topliwości układu m-dwunitrobenzol—dwufeniloamina schodzą się w jednym punkcie eutektycznym e , odpowiadającym co do temperatury $30,8^\circ$, a co do składu 38% cząst. m-dwunitrobenzolu i 62% cząst. dwufeniloaminy.

Badania kryoskopowe w aparacie Beckmana.

Obliczony ciężar cząsteczkowy m-dwunitrobenzolu = 168.

" " " dwufeniloaminy = 169.

P—stała dla benzolu = 50,00.

p—ilość gr m-dwunitrobenzolu rozpuszczonego w benzolu.

p_1 — " " dwufeniloaminy rozpuszczonej " "

Δ —obniżenie punktu zamarzania benzolu przez rozpuszcz. m-dwunitrobenzolu.

Δ_1 —obniżenie punktu zamarzania benzolu przez rozpuszcz. m-dwunitrobenzolu i dwufeniloaminy.

g—ilość gr benzolu = 14,61.

M—ciężar cząsteczkowy, otrzymany doświadczalnie.

Tablica № 2.

P	p_1	$p+p_1$	Δ	Δ_1	M	$p:p_1$
0,2489			0,564		150,97	
0,4848			1,043		159,18	
0,9540			1,949		167,38	
1,1314			2,272		170,38	
0,2284	1,3598		2,644		173,19	13,4:2,7
0,4568	1,5882		3,091		175,74	13,4:5,4
0,6982	1,8296		3,527		177,49	13,4:8,2
0,8594	1,9908		3,725		182,78	13,4:10,1
1,1215	2,4633		4,115		185,58	13,4:13,2
1,3493	2,6911		4,960		185,53	13,4:18,4
1,5955	2,9373		5,263		190,94	13,4:21,3
1,8189	3,1607		5,664		190,84	13,4:24,0

Rezultaty przytoczonych doświadczeń kryoskopowych można streścić w ten sposób: wielkość ciężaru cząsteczkowego w tych wypadkach, gdy do rozpuszczonego w benzolu m-dwunitrobenzolu dodawano dwufeniloaminy, wskazuje, że pomiędzy rozpuszczonymi składnikami asocjacja w warunkach badanych nie zachodzi; ściślej mówiąc, jeżeli zachodzi (roztwór benzolowy ma barwę czerwoną), to w tak małym stopniu, że metodą kryoskopową nie udało się jej wykryć. Zwiększanie się wielkości w kolumnie M przypisujemy jedynie wzrostowi stężenia roztworu benzolowego. Nako-

niec, jak m-dwunitrobenzol, tak i dwufeniloamina istnieją w roztworze benzolowym w formie jednocząsteczkowej.

2. 1,3,5-Trójnitrobenzol.dwufeniloamina.

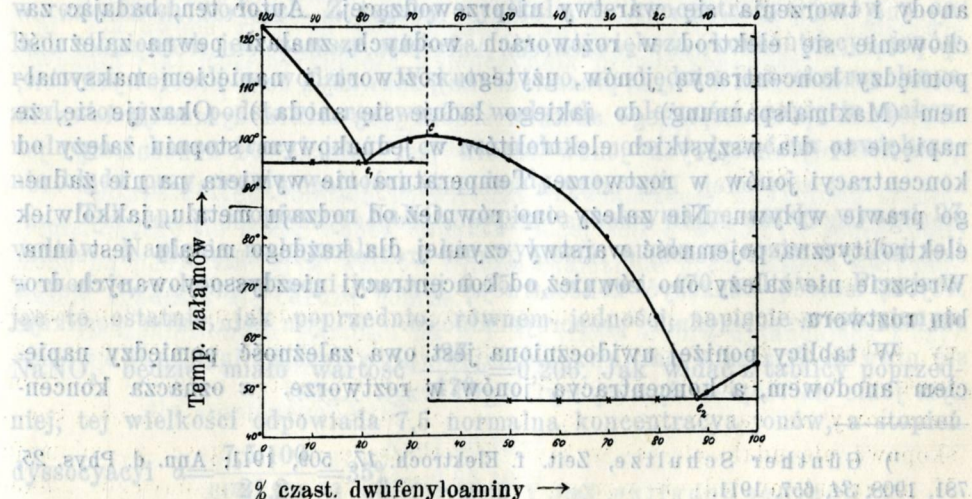
Do doświadczeń używaliśmy 1,3,5-trójnitrobenzolu, topniejącego w 122° i dwufeniloaminy o p. topn. 54° . Mieszaniny tych materiałów, przyrządzane w odpowiednich ilościach, ogrzewano w kąpeli olejowej do temperatury około 130° ; tam też ostygły one do temperatury pokojowej. Zauważone na krzywych stygnięcia temperatury załamów podajemy w tablicy № 3; diagramat № 2 wyobraża krzywą topliwości układu 1,3,5-trójnitrobenzol—dwufeniloamina.

Tablica № 3.

Ilości gr 1,3,5-trójnitrobenzolu	Ilości gr dwufeniloaminy	% cząst. 1,3,5-trójnitrobenzolu	% cząst. dwufeniloaminy	Temper. załamów
		100	0	122,0
9,58	0,84	90	10	111,4
8,52	1,69	80	20	97,0
7,45	2,53	70	30	98,5
6,92	2,95	65	35	100,0
6,38	3,38	60	40	98,0
5,32	4,22	50	50	95,0
4,26	5,07	40	60	89,5
3,72	5,49	35	65	85,0
3,19	5,91	30	70	80,0
2,13	6,76	20	80	63,5
1,06	7,52	10	90	48,0
		0	100	54,0

Diagramat № 2.

← % cząst. 1,3,5-trójnitrobenzolu



Maksimum krzywej (punkt c) o temperaturze $100,3^\circ$ odpowiada punktowi topnienia produktu przyłączenia 1,3,5-trójnitrobenzol-dwufenyloamina. Punkty eutektyczne, pierwszy (e_1) pomiędzy 1,3,5-trójnitrobenzolem i produktem przyłączenia i drugi (e_2) pomiędzy tym i dwufenyloaminą, leżą odpowiednio w temperaturach 95° i 47° , co do składu e_1 odpowiada 79% cząst. 1,3,5-trójnitrobenzolu i 21% cząst. dwufenyloaminy, a e_2 — 12% cząst. 1,3,5-trójnitrobenzolu i 88% cząst. dwufenyloaminy. Stąd granice trwałości produktu przyłączenia = 67% cząst.

Powyższe rezultaty dowodzą, że trwałość produktów przyłączenia pomiędzy aminami drugorzędnymi i nitrowęglowodorami wzrasta wraz ze zwiększeniem się ilości grup nitrowych w cząsteczce nitrowęglowodoru; możemy zatem stwierdzić, że w tym wypadku aminy pierwszo- i drugorzędne zachowują się podobnie.

Warszawa, Uniwersytet.

Dysocjacja elektrolityczna soli stopionych.

Podał Dr. Edward Bekier.

(Dokończenie).

Günther Schultze dochodzi do oceny stopnia dysocjacji soli stopionych przy okazji badań nad wysokimi napięciami, jakie występują w pewnych warunkach na anodzie. Anoda glinowa, a bardziej jeszcze tantalowa w roztworach wodnych wielu soli wykazują niezwykle wysokie napięcia. Zjawisko to prawdopodobnie powstaje wskutek nierozpuszczalności anody i tworzenia się warstwy nieprzewodzącej. Autor ten, badając zachowanie się elektrod w roztworach wodnych, znalazł pewną zależność pomiędzy koncentracją jonów, użytego roztworu i napięciem maksymalnym (Maximalspannung) do jakiego ładuje się anoda¹⁾. Okazuje się, że napięcie to dla wszystkich elektrolitów w jednakowym stopniu zależy od koncentracji jonów w roztworze. Temperatura nie wywiera na nie żadnego prawie wpływu. Nie zależy ono również od rodzaju metalu, jakkolwiek elektrolityczna pojemność warstwy czynnej dla każdego metalu jest inna. Wreszcie nie zależy ono również od koncentracji niezdysocjowanych drobin roztworu.

W tablicy poniżej uwidocznioma jest owa zależność pomiędzy napięciem anodowym, a koncentracją jonów w roztworze. x oznacza koncen-

¹⁾ Günther Schultze, Zeit. f. Elektroch. 17, 509, 1911; Ann. d. Phys. 25, 781, 1908; 34, 657, 1911.

trację jonów molarną, y — napięcie maksymalne, obserwowane, y' — napięcie maksymalne, obliczone na podstawie wzoru empirycznego: $-\log y = 0,315 \log x + 0,410$.

Napięcie maksymalne, jakie przyjmuje anoda w roztworze o koncentracji jonowej 0,05 n przyjęto = 1.

x	y	y'
0,05	1,00	1,00
0,10	0,79	0,803
0,20	0,63	0,640
0,30	0,56	0,568
0,40	0,52	0,520
0,50	0,49	0,485
0,60	0,46	0,457
0,80	—	0,403
1,00	—	0,389
2,00	—	0,312
3,00	—	0,267
5,00	—	0,234
7,00	—	0,210
10,00	—	0,189
15,00	—	0,165

Te stosunki znalezione w roztworach wodnych autor przenosi do soli stopionych i stara się na tej podstawie określić koncentrację jonów i stopień dysocjacji elektrolitycznej, zastrzegając się jednak, że brak tu zasadnienia teoretycznego.

Anody tantalowe i glinowe w solach stopionych stale wykazują napięcia maksymalne mniejsze, niż wynosi najmniejsze napięcie maksymalne w roztworach wodnych. Z tego by wynikało, że koncentracja jonów w solach stopionych jest zawsze większa niż największa koncentracja jonów roztworu tej soli w wodzie. Wskutek tego niezbędną jest ekstrapolacja znalezionej na podstawie roztworów wodnych zależności napięcia maksymalnego i koncentracji jonów, co naturalnie może wpłynąć na powiększenie błędu przy ocenie wartości stopnia dysocjacji.

Tak np. w stopionym NaNO_3 napięcie maksymalne anody wynosi 97 woltów. Napięcie maksymalne, jakie wykazuje anoda w roztworze tej soli w wodzie, o koncentracji jonowej 0,05 n, wynosi 470 woltów. Przyjmując to ostatnie, jak poprzednio, równem jedności, napięcie w stopionym NaNO_3 będzie miało wartość $\frac{97}{470} = 0,206$. Jak widać z tablicy poprzedniej, tej wielkości odpowiada 7,5 normalna koncentracja jonów, a stopień dysocjacji $\alpha = \frac{7,5 \cdot 100}{21,2} = 35\%$.