

ROCZNIKI CHEMII

DWUMIESIĘCZNIK

P. 162/36

ORGAN

POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

ZAŁOŻONY PRZEZ
JANA ZAWIDZKIEGO

KOMITET REDAKCYJNY:

E. BEKIER, W. BOBROWICKI,
A. DORABIALSKA, K. DZIEWOŃSKI,
S. GLIXELLI, W. LAMPE,
S. PRZYŁĘCKI, E. SUCHARDA,
W. ŚWIĘTOSŁAWSKI

REDAKTOR:

T. MIŁOBĘDZKI

SEKRETARZ REDAKCJI:

S. ŻEROMSKI

WARSZAWA 1936

NAKŁADEM POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
Z ZASIŁKU MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

T R E Ś Ć :

A. SPRAWOZDANIA:	Str.
1. Sprawozdania z posiedzeń Zarządu Głównego Tow.	XV
2. Sprawozdania z posiedzeń naukowych Tow.	XVI
B. PRACE:	
68. <i>K. Dziewoński</i> i <i>W. Dymek</i> : Syntezy połączeń typu 2,4-dwuaryloaminochinolin	479
69. <i>A. Zmaczyński</i> : Badania ebuliometryczne i tonometryczne nad cieczami chemicznie czystymi. III. Czterochlorek węgla jako wzorzec fizyko-chemiczny	486
70. <i>E. Płazek</i> i <i>Z. Rodewald</i> : Badania nad 3-oksypirydyną. II. Nitrowanie, jodowanie, 2,3-dwuoksypirydyna	502
71. <i>H. Kuczyński</i> , <i>E. Sucharda</i> i <i>A. Surmiński</i> : O reakcji 1- i 2-nitronaftalenu oraz 1,5-dwunitronaftalenu z gliceryną i kwasem solnym	509
72. <i>H. Kuczyński</i> i <i>E. Sucharda</i> : O reakcji 5-, 6-, 7- i 8-nitrochinolin z gliceryną i kwasem solnym	513
73. <i>T. Mazoński</i> , <i>T. Mielecki</i> i <i>E. Sucharda</i> : O reakcji <i>o</i> - i <i>p</i> -nitrotoluenu i <i>o</i> -nitrofenolu z gliceryną i kwasem solnym	519
74. <i>M. Wojciechowski</i> : Pomiaru kilku stałych fizyko-chemicznych benzenu	524
75. <i>W. Kemula</i> i <i>M. Michalski</i> : Studia polarograficzne IV. Zjawisko „egzaltacji” prądów granicznych. Wpływ tlenu na wartość prądów granicznych różnych kationów	535
76. <i>K. Hrynakowski</i> i <i>H. Staszewski</i> : Równowaga stanów ciekło-stałych w układach trójskładnikowych związków organicznych. XIV. Układ trójskładnikowy izomerów acetotoluidyny	542
77. <i>J. Paják</i> : Zachowanie się 1 hydroksylaminonaftalenu wobec kwasu siarkowego i solnego	551
78. <i>K. Karczewski</i> : Napięcia elektryczne na granicy dwu ciekłych faz. V.	560
79. <i>K. Jabłczyński</i> : Izotermy pary i linia skraplania dwutlenku węgla. VIII.	566
80. <i>H. Jabłczyńska-Jędrzejewska</i> i <i>J. Domański</i> : Zatrucie elektrody wodorowej przez storkowodór	574
81. <i>T. Miłobędzki</i> i <i>J. F. Grębski</i> : Centygramowa (półmikro-) analiza mineralna. V. Analiza gliny	582
C. RECENZJE I BIBLIOGRAFIA:	
Książki nadesłane	593

DO DNIA 20.XII.1936 R. NADESLANO DO REDAKCJI PRACE NASTĘPUJĄCE:

- XII.1936. *K. Dziewoński*, *L. Sternbach* i *A. Strauchen*: O reakcjach cykliczacyjnych β -naftyłaminy z tiomocznikiem.
- I.1936. *K. Karczewski*: Napięcia elektryczne na granicy dwu ciekłych faz. VI.
- II.1936. *M. Hlasko*: O różnicach pomiędzy analogicznymi współczynnikami przewodnictwa najsilniejszych elektrolitów w tych samych rozpuszczalnikach.
- III.1936. *K. Hrynakowski*, *H. Staszewski* i *B. Szulc*: Zachowanie się β -anizydyny w układach dwuskładnikowych wobec pewnych fenoli.

Zeszyt zamknięto dn. 30.XI.1936 r.
Druk ukończono dn. 28.XII.1936 r.

Do niniejszego zeszytu dołączono spis rzeczy tomu 16 Roczników Chemii.

K o m u n i k a t

W Nr. 19 i 20 Przemysłu Naftowego **ukazał się projekt nowych norm właściwości produktów naftowych.**

Sekretariat Komisji Przetworów Naftowych zwraca uwagę zainteresowanych na powyższy projekt i uprasza o **przysłanie ewentualnych uwag** pod adresem sekretarza Komisji inż. W. J. Piotrowskiego w Drohobyczu, Rafineria Galicja, do dnia 1 stycznia 1937 r.

Aether Petrolei „GLIMAR“
(Eter naftowy)

Podwójnie rektyfikowany i rafinowany o wymaganych granicach wrzenia do celów analitycznych, do ekstrakcji, wytrąsania, krystalizacji, odtłuszczenia i do innych celów laboratoryjnych, do których używano dotąd przeważnie eteru etylowego.

Benzyna wzorcowa „GLIMAR“

do oznaczania asfaltów twardych w olejach mineralnych odpowiada przepisom Polskiego Komitetu Normalizacyjnego PN/P 267. Produkcja odbywa się pod kontrolą Katedry Technologii Nafty Politechniki Lwowskiej.

„GLIMAR“ Spółka z ogr. odp.
Lwów, ul. Batorego 26.

TOWARZYSTWO ZAKŁADÓW CHEMICZNYCH

„STREM“

Spółka Akcyjna

ZARZĄD: WARSZAWA, UL. MAZOWIECKA Nr. 7.

Telefony: 635-36, 584-30.

Fabryki: w Strzemieszycach, Łodzi, Tarchominie i Lwowie.

O D Z N A C Z E N I A:

Dyplom honorowy Ministerstwa Przemysłu i Handlu
na Wystawie Sanitarno-Higienicznej w Warszawie
w r. 1927.

Wielki złoty medal na P.W.K. w Poznaniu w r. 1929.

Dyplom honorowy Ministerstwa Przemysłu i Handlu
w Poznaniu w r. 1929.

Klej kostny i skórnny w najwyższym gatunku.

Specjalny **klej malarski** do wszelkich robót malarskich.

Specjalny **klej kartonazowy** do wszelkich robót karto-
nazowych.

Specjalny **klej tekstylny**.

Żelatyna techniczna.

Żelatyna do fabrykacji kapsulek.

Spumol — środek przeciwko pienieniu kleju.

Gliceryna farmaceutyczna chemicznie czysta.

Gliceryna techniczna i dynamitowa.

Oleina.

Stearyna.

Steracid do mieszanek gumowych.

Stearynian cynku techniczny i kosmetyczny.

Stearynian magnezu.

Stearynian glinu.

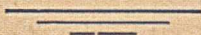
Mączki kostne nawozowe.

OD REDAKCJI.

Na niniejszym szóstym zeszytcie kończymy szesnasty rok naszego wydawnictwa. W roku tym byliśmy zmuszeni z powodu konieczności dostosowania się do przepisów pocztowych wydawać „Roczniki Chemii” jako dwumiesięcznik. Pociągnęło to za sobą nie tak częste zjawianie się publikacji chemicznych, jakby to odpowiadało intencjom autorów i zadaniom pisma naukowego. Na opóźnianie się wyjścia poszczególnych zeszytów wpływały również trudności natury techniczno-drukarskiej.

Od nowego 1937 r. na skutek uchwały Zarządu Polskiego Towarzystwa Chemicznego „Roczniki Chemii” będą wychodziły, jako miesięcznik, czyli w liczbie 10 zeszytów rocznie. Poczyniliśmy także starania, aby trudności drukarskie nie przeszkadzały na przyszłość w normalnym funkcjonowaniu wydawnictwa.

Redakcja będzie zobowiązana Odbiorcom za zwracanie jej uwagi na wszelkie usterki i braki w „Rocznikach Chemii” i będzie dążyła w miarę możliwości do ich usuwania z naszego wszak wspólnego wszystkich polskich chemików pisma.



II Konkurs Fundacji Stypendialnej

im.

S. A. „RADOCHA“.

Sąd Konkursowy Fundacji Stypendialnej

im. **S. A. Fabryk Chemicznych „Radocha“**

przy Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej

przyzna **nagrodę w sumie zł. 8.000 (ośmiu tysięcy)** za wykonaną samodzielnie pracę z zakresu chemii czystej lub chemii stosowanej. Kandydaci, ubiegający się o nagrodę, wnoszą podania i prace bezpośrednio do Sądu Konkursowego pod adresem przewodniczącego Sądu, dziekana Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej. Kandydaci muszą być obywatelami polskimi. Do nagrody mogą być przedstawione prace lub cykle prac, drukowane w języku polskim w ostatnim pięcioleciu lub jeszcze nie drukowane. Wszystkie prace muszą być przedstawione w trzech egzemplarzach. Prace, przedstawione na konkurs, winny być zaopatrzone w zaświadczenie kierownika zakładu, w którym praca była wykonana. Nie mogą być zgłaszane prace już raz gdziekolwiek nagrodzone. Sąd Konkursowy może podzielić sumę na dwie lub większą liczbę nagród.

Termin zgłaszania prac i składania egzemplarzy upływa
dn. 28 lutego 1937 r. o godz. 12.

Dziekan Wydziału Chemicznego
Politechniki Warszawskiej
(—) *Tadeusz Wojno.*

Warszawa, dnia 25 listopada 1936 r.

Sprawozdania z posiedzeń Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

I.

Sprawozdania z posiedzeń Zarządu Głównego.

Posiedzenie 244, dn. 28 maja 1936 r. Obecnych 9 osób, przewodniczył prof. dr. W. Lampe. Prof. Urbański przedstawił starania w Ministerstwie W. R. i O. P.: w sprawie uzyskania subwencji na wyjazd delegatów P. T. Ch. prof. dr. Przyłęckiego i prof. Szperla do Lucerny na Konferencję Unii Międzynarodowej Chemicznej. Omówiono sprawę zorganizowania cyklu odczytów popularnych dla szerokiego ogółu w jesieni r. b. W związku ze zbliżającym się jubileuszem 10-lecia objęcia władzy przez Pana Prezydenta Rzeczypospolitej prezydium zostało upoważnione do złożenia życzeń, bądź osobiście na audiencji, bądź przez przesłanie wyrazów hołdu. Przyjęto zaproszenie p. Rektora i Senatu Uniwersytetu Józefa Piłsudskiego na uroczystość położenia kamienia węgielnego pod gmachy pracowni chemicznych Uniwersytetu.

Na członków nadzwyczajnych zostali przyjęci:

1543. Godlewicz Marian, inż. chem., Drohobycz, „Polmin”.

1544. Jabłczyńska-Jędrzejewska Hanna, st. asyst. Zakładu Chemii Nieorganicznej Unwers. J. P. i

Na członka wspierającego:

1545. Fulde B. i Sp., Warszawa, ul. Trębacka 4.

Posiedzenie 245, dn. 10 czerwca 1936 r. Obecnych 11 osób, przewodniczył prof. dr. W. Lampe. Delegatami P. T. Ch. do Rady Nauk Ścisłych zostali jednomyślnie wybrani: prof. Glixelli, prof. Świętosławski, prof. Szperl i prof. Zawadzki. Prof. Centnerszvera uproszono o reprezentowanie P. T. Ch. na posiedzeniu Polskiej Akademii Umiejętności w dn. 13.VI.1936 r. Uchwalono prosić dyr. Świerczewskiego i inż. Krzyżkiewicza o reprezentowanie P. T. Ch. na Zjeździe Gazowników we Lwowie w dn. 25 — 28 czerwca 1936 r. Przyjęto sprawozdanie kasowe za maj r. b.

Na członków nadzwyczajnych zostali przyjęci:

1546. Rodziewicz W odzlimierz, inż., asystent Politechniki Warszawskiej, ul. Słupecka 7. m. 31.

1547. Kleczkowski Andrzej, inż. chem., asystent Politechniki Warszawskiej, ul. Ludna 9 m. 56.

1548. Bielański Adam, student Uniwersytetu Jagiellońskiego, Koło Chemików U.J.

1549. Boczarska Krystyna, stud. Uniwersytetu Jagiell., Koło Chemików U.J.

1550. Djakow Bohdan, " " " " " "

1551. Głogoczowski Jan Jacek, " " " " " "

1552. Golec Władysław, " " " " " "

1553. Goliszewski Witold, " " " " " "

1554. Gołąb Józef Marian, " " " " " "

1555. Hubicki Włodzimierz, " " " " " "

1556. Kowalczyk Józef, " " " " " "

1557. Kuźdrzał Stanisław, " " " " " "

1558.	Makomaski Wacław,	stud. Uniwersytetu Jagiell.,	Koło Chemików U. J.		
1559.	Pytasz Gerard,	"	"	"	"
1560.	Skład Kazimierz,	"	"	"	"
1561.	Szenholc Joachim,	"	"	"	"
1562.	Wawrzyczek Wiktor,	"	"	"	"
1563.	Wójtowicz Alfred,	"	"	"	"
1564.	Wolny Jerzy,	"	"	"	"
1565.	Zalasiewicz Feliks,	"	"	"	"
1566.	Zagała Piotr,	"	"	"	"

Posiedzenie 246, dn. 8 października 1936 r. Obecnych 13 osób, przewodniczył prof. dr. W. Lampe. Przyjęto sprawozdanie kasowe za miesiące: czerwiec, lipiec, sierpień i wrzesień. Na wniosek prof. Jabłczyńskiego zastanawiano się nad możliwością wydawania Roczników zeszytami miesięcznymi. Projektowany cykl odczytów popularnych uchwalono zorganizować w listopadzie i grudniu r. b. z dziedziny najnowszych zdobyczy wiedzy chemicznej. Cykl ma się składać z 5 ciu odczytów. Postanowiono zwracać koszty podróży prelegentom zamiejscowym, a na wniosek p. inż. Zamoyckiego uchwalono wypłacać prelegentom honorarium — wysokość jego określi prezydium.

Dla uczczenia pamięci Henry Le Chatelier postanowiono umieścić w Rocznikach Chemii nekrolog wraz z artykułem specjalnym oraz zorganizować posiedzenie naukowe Polskiego Tow. Chemicznego. Sprawę uczczenia pamięci M. Smoluchowskiego referował prof. Przyłęcki, przedstawiając kroki, jakie poczynił w porozumieniu z Polskim Tow. Fizycznym. Obchód byłby zorganizowany w r. 1941, w 25-lecie śmierci. Wybrano p. Szellera na delegata Polskiego Tow. Chemicznego do Rady Opiekuńczej Państwowej Szkoły Chemiczno-Przemysłowej w Warszawie na okres trzyletni. Wysłuchano wyjaśnienia prof. Iwanowskiego oraz sprawozdania p. Żabko-Potopowicza z prac nad redakcją słownika bibliograficzno-biograficznego. Przyjęto do wiadomości kosztą druku Kroniki Chemicznej.

Przyjęto na członków nadzwyczajnych P. T. Ch.

1567. Wass Józef, inż. w fabryce gipsu „Alba“, Szczerzec koło Lwowa.

1568. Berkan Zdzisław, student, Warszawa, Świętokrzyska 13 m. 13.

1569. Józkiewicz Stanisław, mł. asystent U. J. K., Lwów, Piastów 8 B.

1570. Miracki Stanisław, nauczyciel gimn., Żnin, Miejskie Gimnazjum.

II.

Sprawozdania

z posiedzeń naukowych Towarzystwa.

Posiedzenie 257, dn. 18 czerwca 1936 r. Sekcja przemysłowa Polskiego Tow. Chemicznego.

436. Kpt. inż. Jerzy Kaltenberg: Średnie Szkolnictwo Zawodowe w świetle potrzeb przemysłu chemicznego w Polsce.

Posiedzenie 258, dn. 22 października 1936 r.

437. Prof. dr. Feliks Rogoziński: Sprawozdanie z XII Konferencji Unii Międzynarodowej Chemicznej w Lucernie i Zurychu 19 — 22 sierpnia 1936 r.

438. Prof. dr. Stanisław Przyłęcki: Białka i ich własności chemiczne.

Posiedzenie 259, dn. 5 listopada 1936 r. Sekcja Przemysłowa Polskiego Tow. Chemicznego i Towarzystwo Wojskowo-Techniczne.

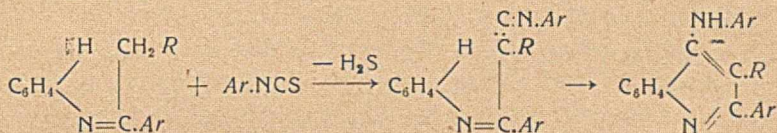
439. Prof. dr. Tadeusz Urbański: Sprawozdanie z Kongresu Inżynierii Chemicznej w Londynie 22 — 27 czerwca 1936 r.

Syntezy połączeń typu 2,4-dwuaryloaminochinolin.

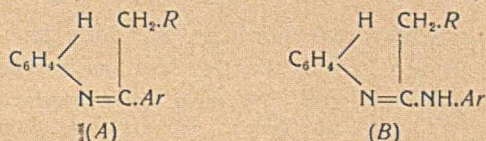
Synthèses des composés du type des 2,4-diarylaminoquinoléines.

(Otrzymano 24.IX.1936 r.)

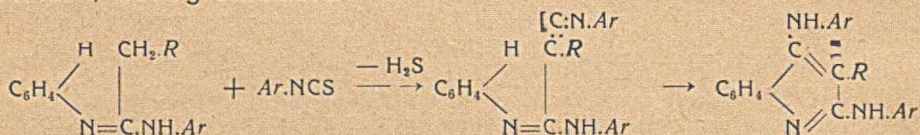
Aryloiminy ketonów aromatycznych o wzorze ogólnym $Ar.C:(N.Ar)CH_2R$ (gdzie R = atom H, grupa alkilowa lub aryłowa) reagują, jak stwierdziły badania opisane poprzednio¹⁾, z estrami aryłowymi kwasu izocyjanowego i izotiocyanowego, tworząc 4-aryloamino-2-arylochinoliny, w myśl schematu ogólnego:



W dalszym ciągu prac nad przemianami tego rodzaju podjęliśmy z kolei studia analogicznych kondensacji z zastosowaniem, jako jednego ze składników reakcji, dwuaryloamidyn, pochodnych kwasów alifatycznych, zamiast wspomnianych wyżej ketonoanilów. Uwzględniając pewną analogię konstytucji obydwóch tych grup połączeń (wzory A i B)

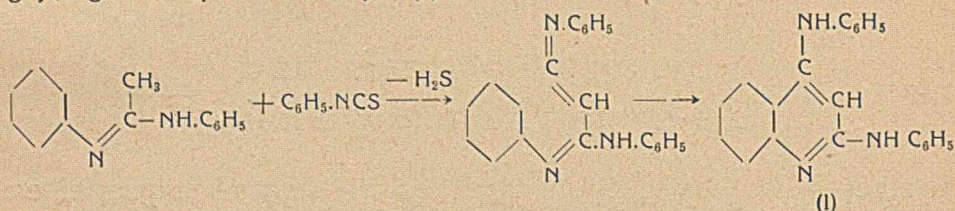


można było w doświadczeniach, o których mowa, oczekiwać na podstawie dawniejszych spostrzeżeń syntezy połączeń typu 2,4-dwuaryloaminochinolin, według schematu:

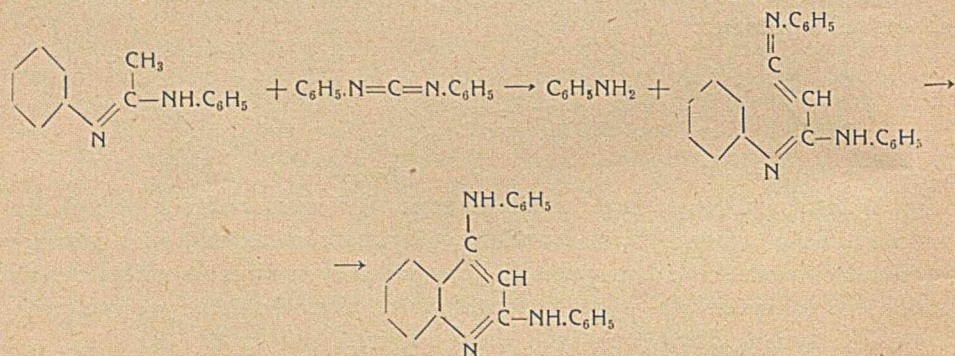


Istotnie, kondensując najpierw dwufenyloacetoamidynę z tiokarbaniłem w temp. 220° otrzymaliśmy, zgodnie z przewidywaniami, jako główny produkt reakcji substancję o p. t. 169—170° (bezbarwne tabliczki rombów) o wzorze $C_{21}H_{17}N_3$, która po bliższym zbadaniu okazała się 2,4-dwu-fenyloaminochinoliną czyli 2,4-dwu-anilinochinoliną. Synteza tego połączenia da się objaśnić schematycznie w następujący sposób (przyjmując

tworzenie się w pośrednim stadium reakcji produktu nietrwałego, podlegającego następnie izomeryzacji):



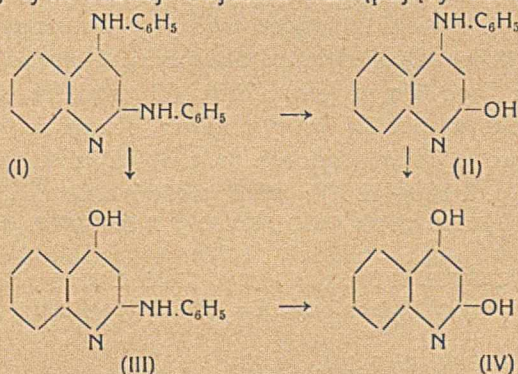
Dalsze badania nasze okazały, że w reakcji tej można zastąpić tiokarbanil innymi związkami pokrewnego typu, jak n. p. tiokarbanilidem, karbanilem lub też karbodwufenyloimidem, przy czym w tym trzecim przypadku uzyskuje się nawet bardzo znaczną wydajność 2,4-dwuanilinochinoliny, dochodzącą do 80% obliczonej teoretycznie. Przebieg tej właśnie reakcji objaśniamy schematycznie w sposób następujący:



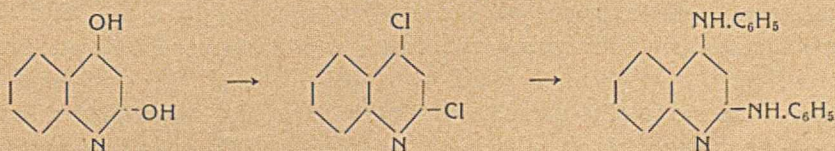
Wspomniany produkt reakcji okazał się silną zasadą trzeciorzędową, łączącą się z jedną tylko cząsteczką kwasów jednowartościowych. Tworzy więc pojedyncze tylko sole, jak n. p. chlorowodorek ($C_{21}H_{17}N_3 \cdot HCl$, p. t. 306°) lub bromowodorek ($C_{21}H_{17}N_3 \cdot HBr$, p. t. 308°) i pojedynczy pikrynian ($C_{21}H_{17}N_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, p. t. 258—259°). Charakter zasadowy jego jest przeto związany z jednym tylko z trzech atomów azotu, które zawiera w drobinie (najprawdopodobniej z atomem azotu rdzenia chinolinowego). Obecność natomiast dwóch grup iminowych w drobinie jego przejawia się w reakcji z kwasem azotowym (t. j. azotynem sodowym w roztworze kwasu octowego), przy czym reagują obydwa atomy wodoru reszt anilinowych i tworzy się pochodna dwunitrosaminowa (p. t. 150° z rozk.).

Związek o konstytucji 2,4-dwuanilinochinoliny opisany jest w literaturze naukowej jako dający się otrzymać z 2,4-dwuchloroquinoliny²⁾ lub z 2-chloro-4-anilinochinoliny³⁾ przez ogrzewanie z aniliną; opisy jednak jego okazały się zbyt skąpe i niezgodne w szczegółach (co do p. t.) z naszymi spostrzeżeniami, by umożliwić nam identyfikację substancji, otrzymanej przez nas (p. t. 169—170°) na drodze wyżej wspomnianej, z pro-

duktami reakcyj, uzyskanymi przez innych badaczy (p. t. 145° wzgl. 149°). Stwierdzenie dokładne istoty omawianego połączenia o p. t. 169 — 170° pod względem konstytucyjnym, jako 2,4-dwuanyloaminochinoliny (I), powiodło nam się natomiast na podstawie jego przemian, w szczególności stopniowej przebudowy do związku o dokładnie zbadanej konstytucji, a mianowicie do 2,4-dwuhydroksychinoliny. Substancja ta, ogrzewana z ługiem alkoholowym pod ciśn. do temp. 220°, odszczepia najpierw jedną resztę anilinową, przetwarzając się w dwie izomeryczne hydroksy-anilino-chinoliny: 2-hydroksy-4-anilino-chinolinę (II, p. t. 316°), związek identyczny z otrzymanym dawniej przez St. Niementowskiego³⁾, jako produkt kondensacji kwasu antranilowego z estrem etylowym kwasu benzoilooctowego, oraz 4-hydroksy-2-anilino-chinolinę (III, p. t. 325°). Obydwa otrzymane w ten sposób produkty pierwszorzędne zmydlenia alkalicznego badanego połączenia wymieniają z kolei pod wpływem dalszego ogrzewania z ługiem alkoholowym pod ciśn. drugą resztę anilinową na grupę wodorotlenową, przeistaczając się w 2,4-dwuhydroksychinolinę (IV, p. t. 355°), związek, otrzymany przez H. Erdmanna⁴⁾ jako produkt kondensacji estru metylowego kwasu antranilowego z octanem etylowym. Przebieg tych reakcji objaśnia następujący schemat:



W celu dokładniejszego sprawdzenia czystości i identyczności otrzymanej przez nas substancji o p. t. 169 — 170° jako 2,4-dwuanyloaminochinoliny podjęliśmy próbę otrzymania związku o tej konstytucji na innej drodze, a mianowicie opisanej przez J. E p h r a i m a²⁾, wychodząc z wspomnianej wyżej 2,4-dwuhydroksychinoliny (p. t. 355°), przez przemianę jej w 2,4-dwu-chlorochinolinę, a następnie przez kondensację tej drugiej z aniliną. Produktem przemian, zachodzących w myśl schematu



okazała się substancja o p. t. 169 — 170° (bezbarwne tabliczki rombowe), o wzorze drobinowym $C_{21}H_{17}N_3$, identyczna z otrzymanym przez nas produktem kondensacji dwufenyloacetoamidyny z tiokarbanilem wzgl. z karbodwufenyloimidem. Należy więc przyjąć, że produkt opisany w dawniejszej literaturze jako 2,4-dwuanilinochinolina o p. t. 145° albo 149° nie był substancją całkowicie jednolitą.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA.

2,4-Dwufenyloaminochinolina czyli 2,4-dwuanilinochinolina (I) $C_{21}H_{17}N_3$.

A. Otrzymanie z dwufenyloacetoamidyny i tiokarbanilu. 10 g dwufenyloacetoamidyny (p. t. 131°) i 10 g olejku fenylogorczykowego ogrzewa się przez 4 godziny do 220°. Płynną i jeszcze ciepłą masę reakcyjną zalewa się małą ilością benzolu, sączy otrzymany roztwór i zadaje go stęż. kwasem solnym. Wydziela się krystaliczny, trudno w benzolu rozpuszczalny chlorowoderek 2,4-dwuanilinochinoliny (p. t. 306°). Produkt ten przekształca się z octu lodowatego lub alkoholu, po czym przemienia się go przez gotowanie z rozc. roztworem ługu sodowego lub sody w wolną zasadę, którą oczyszcza się przez krystalizację z rozc. alkoholu. Bezbarwne blaszki rombowe o p. t. 169—170°.

B. Otrzymanie z dwufenyloacetoamidyny i karbodwufenyloimidu. Równocząstkowe ilości dwufenyloacetoamidyny i karbodwufenyloimidu stapia się w ciągu 3 godzin w temp. 230°. Otrzymany surowy produkt reakcji przerabia się w sposób wyżej opisany, rozpuszczając go w benzolu i przemieniając w chlorowoderek (p. t. 306°), z którego otrzymuje się wolną zasadę (p. t. 169—170°). Wydajność około 80% teor. obl.

Analiza: 0,0251 g subst. 0,0746 g CO_2 , 0,0130 g H_2O .—0,0228 g subst. 2,75 cm^3 N (23°, 745 mm).

$C_{21}H_{17}N_3$. Obl. C 81,02%, H 5,46%, N 13,50%. Znal. C 81,06%, H 5,79%, N 13,63%.

Oznaczenie cięż. cząst. (w kamforze, $K=400$): 0,0118 g subst. 0,1245 g kamfory, obniż. p. t. 12°.

$C_{21}H_{17}N_3$. Obl. M 311. Znal. 314.

C. Otrzymanie z 2,4-dwuhydroksychinoliny.

a) Przemiana 2,4-dwuhydroksychinoliny w 2,4-dwuchlorochinolinę. 1 g 2,4-dwuhydroksychinoliny (p. t. 355°), otrzymanej w sposób opisany na str. 484, zadaje się 7 g pięciochloru fosforu i małą ilością tlenochloru fosforu i ogrzewa do wrzenia w ciągu godziny. Mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się następnie wodą z lodem, zobojętnia ługiem sodowym i poddaje destylacji z parą wodną. Otrzymany destylat przekształca się z rozc. alkoholu. Bezbarwne igły o p. t. 67°. Substancja okazała się identyczną z opisaną w literaturze 2,4-dwuchlorochinoliną⁵⁾.

b) Przemiana 2,4-dwuchlorochinoliny w 2,4-dwuanilinochinolinę. 0,5 g 2,4-dwuchlorochinoliny (p. t. 67°) zadaje się 0,75 g aniliny i ogrzewa

mieszanie przez czas krótki (około 5 minut) do wrzenia. Po oziębieniu zakwasza się kwasem solnym, sączy wydzielony krystaliczny chlorowodorek dwuanilinochinoliny (p. t. 306°), przemywa wodą i przemienia przez ogrzewanie z rozc. ługiem sodowym w wolną zasadę. Rombowe blaszki bezbarwne o p. t. 169—170°.

Analiza: 0,0146 g subst. 1,76 cm³ N (21°, 736 mm).

C₂₁H₁₇N₃. Obl. N 13,50%, Znal. N 13,55%.

Pochodne.

Chlorowodorek, C₂₁H₁₇N₃ · HCl, otrzymuje się przez zadanie rozczyynu benzolowego zasady (I) stężonym kwasem solnym. Rombowe blaszki (z octu lub alkoholu), p. t. 306°.

Analiza: 0,0222 g subst. 2,4 cm³ N (18°, 738 mm). — 0,2070 g subst. 0,0817 g AgCl.

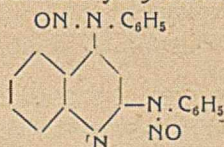
C₂₁H₁₈N₃Cl. Obl. N 12,10%, Cl 10,20%. Znal. N 12,31%, Cl 9,76%.

Pikrynian, C₂₁H₁₇N₃ · C₆H₂(NO₂)₃OH. Wrzący roztwór 1 g zasady (I) w alkoholu i 0,75 g kwasu pikrynowego ogrzewa się do wrzenia. Po oziębieniu wydzielają się igły żółte o p. t. 258—259°.

Analiza: 0,0222 g subst. 3,14 cm³ N (22°, 735 mm).

C₂₇H₂₀N₆O₇. Obl. N 15,52%. Znal. N 15,70%.

2,4-Dwunitrozodwufenyloaminochinolina



Do roztworu 2 g zasady (I) w 20 cm³ octu lodowatego dodaje się na zimno 0,9 g azotynu sodowego. Otrzymany osad odsącza się, przemywa wodą i krystalizuje z alkoholu metylowego. Bezbarwne igły o p. t. 150° z rozkł.

Analiza: 0,0163 g subst. 2,69 cm³ N (21°, 745 mm).

C₂₁H₁₅N₅O₂. Obl. N 18,97%. Znal. N 18,78%.

Acetylo-2,4-dwufenyloaminochinolina C₂₁H₁₆N₃ · COCH₃. Roztwór 2 g zasady (I) w 30 cm³ bezwodnika kwasu octowego ogrzewa się przez 3 godz. do wrzenia, po czym po oziębieniu zadaje się wodą i zobojętnia rozc. ługiem sodowym. Produkt acetylowania wydziela się w postaci białego osadu. Blaszki o p. t. 173° (z rozc. alkoholu).

Analiza: 0,0232 g subst. 2,48 cm³ N (21°, 745 mm).

C₂₃H₁₉N₃O. Obl. N 11,89%. Znal. N 12,16%.

2-Hydroksy-4-anilinochinolina (II) i 4-hydroksy-2-anilinochinolina (III)

C₉H₅N(OH)NHC₆H₅. Obydwa te połączenia otrzymuje się w mieszaninie jako produkt pośredni zmydlenia 2,4-dwuaniłinochinoliny za pomocą ługu alkoholowego. W tym celu ogrzewa się 5 g zasady (I) z 50 g wodorotlenku potasowego i 70 cm³ alkoholu przez 4 godz. pod ciśnieniem (w autoklawie) do temp. 220°.

2-Hydroksy-4-anilino-chinolina (II). Po oziębieniu masy reakcyjnej odsąca się wydzielony, w alkaliach nierozpuszczalny produkt reakcji i krystalizuje się go z alkoholu. Jest to substancja, krystalizująca się w tabliczkach kwadratowych lub sześciokątnych o p. t. 316°, identyczna z 4-anilino-2-hydroksychinoliną, związkiem otrzymanym przez St. Niementowskiego³⁾, jako produkt kondensacji kwasu antranilowego z benzoilooctanem etylowym.

Analiza: 0,0242 g subst. 0,0673 g CO₂, 0,0101 g H₂O. 0,0223 g subst. 2,34 cm³ N (18°, 741 mm).

C₁₅H₁₂N₂O. Obl. C 76,27%, H 5,08%, N 11,86%. Znal. C 75,85%, H 5,18%, N 12,00%.

Chlorowodorek, C₁₅H₂N₂O.HCl, tworzy się, gdy zasadę (II) ogrzewać z nadmiarem stęż. kwasu solnego w roztworze alkoholowym. Z klarownego z początku roztworu wydzielają się po pewnym czasie bezbarwne igły błyszczące o p. t. 160—165° z rozkł. Substancja otrzymana okazała się identyczną z opisanym w literaturze chlorowodorkiem 2-hydroksy-4-anilinochinoliny.

4-Hydroksy-2-anilino-chinolina (III).^f Po oddzieleniu wyżej opisanego produktu zmydlenia (II) dwuanilinochinoliny wydziela się po zakwaszeniu kwasem solnym przesączu alkalicznego osad, który, przekrystalizowany z alkoholu, tworzy igły bezbarwne o p. t. 325°. Substancja ta w przeciwieństwie do opisanej izomerycznej hydroksyanilinoliny odznacza się łatwą rozpuszczalnością w alkaliach.

Analiza: 0,0204 g subst. 0,0571 g CO₂, 0,0096 g H₂O. 0,0210 g subst. 2,15 cm³ N (17°, 750 mm).

C₁₅H₁₂N₂O. Obl. C 76,27%, H 5,08%, N 11,86%. Znal. C 76,34%, H 5,26%, N 11,90%.

Chlorowodorek, C₁₅H₂N₂O.HCl, otrzymuje się przez ogrzewanie 1 g zasady (III) z 5 cm³ stęż. kwasu solnego i 5 cm³ octu lodowatego do temp. 170° pod ciśnieniem. Wydzielony produkt przekrystalizowuje się z rozc. kwasu solnego. Bezbarwne igły o p. t. 251°.

Analiza: 0,0204 g subst. 1,82 cm³ N (20°, 746 mm).

C₁₅H₁₃N₂OCl. Obl. N 10,24%. Znal. N 10,14%.

2,4-Dwuhydroksychinolina (IV). C₉H₅N(OH)₂.

Związek ten otrzymuje się z 2,4-dwuanilinochinoliny albo z mieszaniny pośrednich produktów zmydlenia przez dłuższe, około 10 godzin trwające ogrzewanie z ługiem alkoholowym pod ciśnieniem do temp. 220°. Z mieszaniny reakcyjnej wydziela się po jej rozcieńczeniu wodą i zakwaszeniu kwasem solnym osad, który oczyszcza się przez krystalizację z alkoholu. Igły bezbarwne o p. t. 355°. Substancja otrzymana okazała się identyczną z 2,4-dwuhydroksychinoliną, opisaną przez H. Erdmanna⁴⁾ jako produkt kondensacji estru metylowego kwasu antranilowego z estrem etylowym kwasu octowego w obecności sodu metal.

Analiza: 0,0271 g subst. 2,17 cm³ N (22°, 752 mm).

C₉H₇NO₂. Obl. N 8,69%. Znal. N 9,16%.

R é s u m é.

En modifiant la méthode de synthèse des composés du type des 4-arylamino-2-aryl-quinoléines, décrite dans ces Roczniki (1932 — 1936), et qui consiste à agir avec de la carbanile ou de la thiocarbanile sur les aniles des aryl-alcoyl-cétones, les auteurs ont étudié les condensations analogues de la carbanile, de la thiocarbanile ou de la carbodiphénylamide avec les composés dérivés diarylés des acyl-amidines. Comme produits de ces réactions ils ont obtenu les composés diarylés de la 2,4-diaminoquinoléine.

P. ex., l'action de la thiocarbanile sur la diphénylacétoamidine à 220° produit la formation de la 2,4-diphényl-diaminoquinoléine (*F.* 169—170°). Ce composé a été caractérisé par les auteurs comme base tertiaire sous la forme de ses sels (chlorhydrate, bromhydrate et picrate) et ses dérivés de substitution comme p. ex. le dérivé acétylé et nitrosé. Soumis à l'action de l'hydroxyde de potassium en solution alcoolique, à 220° sous pression, il subit l'hydrolyse successivement: d'abord en 4-anilino-2-hydroxyquinoléine et 4-hydroxy-2-anilinoquinoléine et ensuite en 2,4-dihydroxyquinoléine (*F.* 355°).

P R Z Y P I S Y.

- 1) Roczniki Chem., 1932—1936. 2) J. Ephraïm, Ber. 26, 2230, (1893). 3) S. Niemętowski, Ber. 40, 4285 (1907). 4) H. Erdmann, Ber. 32, 3570₂ (1899).
 - 5) A. Baeyer i F. Bloem, Ber. 15, 2150 (1882).
-

Badania ebulliometryczne i tonometryczne nad cieczami chemicznie czystymi III.¹⁾ Czterochlorek węgla jako wzorzec fizyko-chemiczny.

Recherches ébulliométriques et tonométriques sur des liquides purs. III¹⁾.

Le tétrachlorure de carbone comme étalon physico-chimique.

(Otrzymano 2.X.1936).

Liczne badania z dziedziny ebulio- i tonometrii, wykonane w ciągu ostatnich lat w Zakładzie Chemii Fizycznej Politechniki Warszawskiej, wykazują, że temperatury wrzenia cieczy i skraplania jej pary mogą być zmierzone z dokładnością w granicach od 0,002° do 0,003° w jednostkach względnych i od 0,005° do 0,008° w międzynarodowej skali temperatur.

Tak wysoki stopień dokładności okazał się możliwy do osiągnięcia dzięki stosowaniu zaproponowanej przez W. Świętosławskiego metody ebulliometrycznych pomiarów porównawczych³⁾.

Ostatnio W. Świętosławski we wnioskach, skierowanych do Komisji Danych Fizyko-chemicznych Międzynarodowej Unii Chemicznej⁴⁾, zaproponował przyjęcie wody, jak wzorca podstawowego w badaniach ebulio- i tonometrycznych. Poza tym W. Świętosławski uzasadnia konieczność obrania jeszcze kilku wzorców wtórnych, aby mieć możliwość porównywania własności substancyj, które wrą w temperaturach, znacznie różniących się od temperatury wrzenia wody.

W. Świętosławski precyzuje następujące warunki, którym winna, zdaniem jego, odpowiadać ciecz, aby mogła być przyjęta za wzorzec fizyko-chemiczny:

a) otrzymywanie cieczy wzorcowej w stanie wysokiego stopnia czystości nie powinno być trudne;

b) ciecz wzorcowa winna być odporna na działanie wilgoci, powietrza, światła i temperatury;

c) odwadnianie substancji wzorcowej winno być łatwe do wykonania;

d) temperatury wrzenia oraz współczynnik dt/dp cieczy wzorcowej pod różnymi ciśnieniami w granicach od 300 do 2300 mm winny być oznaczone z możliwie wysoką dokładnością;

e) wreszcie, winien być poznany dla danej cieczy wzorcowej rodzaj najprawdopodobniejszych zanieczyszczeń oraz ich wpływ na własności fizyko-chemiczne tej cieczy.

W chwili obecnej trudno jest twierdzić, aby wymagania powyższe były wystarczające do wyboru wzorca fizyko-chemicznego. Wydaje się raczej, jak twierdzi sam autor wniosków, że zagadnienie to znajdzie sformułowanie ogólne dopiero po wykonaniu systematycznych badań przez szereg badaczy.

W pracy niniejszej, obrawszy za obiekt swych badań czterochlorek węgla, starałem się zgromadzić pewną część materiału, niezbędnego do ustalenia odpowiedzi na pytanie, czy ta substancja nadaje się jako wtórny wzorzec fizyko-chemiczny.

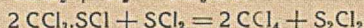
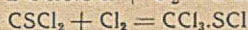
1. Charakterystyka produktu wyjściowego.

Substancją wyjściową był najczystszy produkt, dostarczony przez I. G. Farben-Industrie i oznaczony jako „reinst schwefelfrei“.

Przedsiębiorstwo to fabrykuje czterochlorek w drodze chlorowania dwusiarczku węgla. Według P. K o l s o n a ⁶⁾ reakcja



przebiega w czterech fazach:



I. G. Farbenindustrie w specjalnym piśmie do Zakładu Chem. Fiz. Pol. Warsz. zapewnia, że produkowany przez nią czterochlorek węgla jest produktem bardzo czystym: używany do fabrykacji dwusiarczka węgla jest substancją 100%, gdyż zawiera tylko nieznaczne ślady siarki; stosowany do chlorowania chlor wykazuje minimalne ślady C_6Cl_6 i C_2Cl_6 ; proces chlorowania prowadzony jest w warunkach, w których tworzenie się nawet minimalnych ilości chloroformu czy fosgenu jest niemożliwe.

Badanie własności preparatu wyjściowego dało następujące rezultaty:

a) temperatura wrzenia cieczy, oznaczona w ebulliometrze znormalizowanym po oddestylowaniu 2 cm³ na 50 cm³ zawartych w przyrządzie oraz po uwzględnieniu wszelkich poprawek i sprowadzeniu do ciśnienia 760 mm, wynosiła 76,679°;

b) temperatura kondensacji oparów, oznaczona w warunkach jak wyżej, wynosiła 76,660°;

c) wobec powyższego różnica Δt temperatur wrzenia substancji i kondensacji jej pary wynosiła 0,019°; zgodnie z propozycją W. Ś w i ę t o s ł a w s k i e g o ³⁾ liczba ta charakteryzuje badaną ciecz IV stopniem czystości, a więc, jak na produkt fabryczny, wyjątkowo wysokim;

d) gęstość w temperaturze 20° ($\pm 0,01^0$): $d_4^{25} = 1,58426$ (średnia 3 pomiarów);

e) współczynnik załamania: $n_D^{20} = 1,46038$; $n_D^{25} = 1,45753$ (średnie 3 oznaczeń);

f) reakcja Schmitz-Dumont³²⁾ na CS₂ (alkoholowy roztwór AgNO₃ i anilina) dała wynik wątpliwy — ledwo widoczne szarawe zabarwienie;

g) próby na Cl₂ i HCl dały wynik ujemny;

h) próba na związki organiczne (stężony kwas siarkowy i formaldehyd) wypadła niewyraźnie — lekkie żółtawe zabarwienie po 20 godz.

2. Destylacja czterochlorku węgla.

Dalsze oczyszczanie wziętego do badań czterochlorku wykonałem za pomocą frakcjonowanej destylacji; metoda ta szczególnie nadaje się w tym przypadku: wszelkie zanieczyszczenia, pochodzące bądź z surowców bądź z reakcji ubocznych, oraz wilgoć należą do ciał tego rodzaju, które mogą tu być łatwo oddzielone.

Do destylacji wzięto 3,86 kg preparatu; rozfrakcjonowanie zostało wykonane za pomocą kolumny 20-kulkowej z płaszczem próżniowym³⁾; proces destylacji prowadzono z szybkością, zredukowaną do 40 g/godz.

T a b l i c a 1.

Nr. frakcji	G	t_w	t_k	Δt	st. czyst.	Rezultat reakcji Schmitz-Dumont
Preparat wyjść.	3859	76,679 ^o	76,660 ^o	0,019 ^o	IV	niewyraźny
1	198	76,510	76,176	0,334	I	dodatni
2	271	76,666	76,631	0,035	III	dodatni
3	292	76,681	76,665	0,016	IV	niewyraźny
4	310	76,684	76,681	0,003	V	ujemny
5	348	76,685	76,682	0,003	V	—
6	336	76,685	76,683	0,002	V	—
7	343	76,686	76,683	0,003	V	ujemny
8	352	76,686	76,683	0,003	V	—
9	342	76,687	76,685	0,002	V	—
10	356	76,688	76,685	0,003	V	ujemny
11	195	76,690	76,686	0,004	V	—
pozostałość	163	—	—	—	—	—
razem	3511					
straty	348					

Poszczególne kolumny tej tablicy zawierają następujące dane: numer porządkowy frakcji, G — jej masa, t_w — temperatura wrzenia, t_k — temperatura skraplania pary, (po uwzględnieniu poprawki na różnicę poziomów i sprowadzeniu do ciśnienia normalnego), Δt — różnica między temperaturami wrzenia i kondensacji, stopień czystości poszczególnych frakcji według skali W. Świątosławskiego i wreszcie rezultat badania według Schmitz-Dumont'a na obecność CS₂.

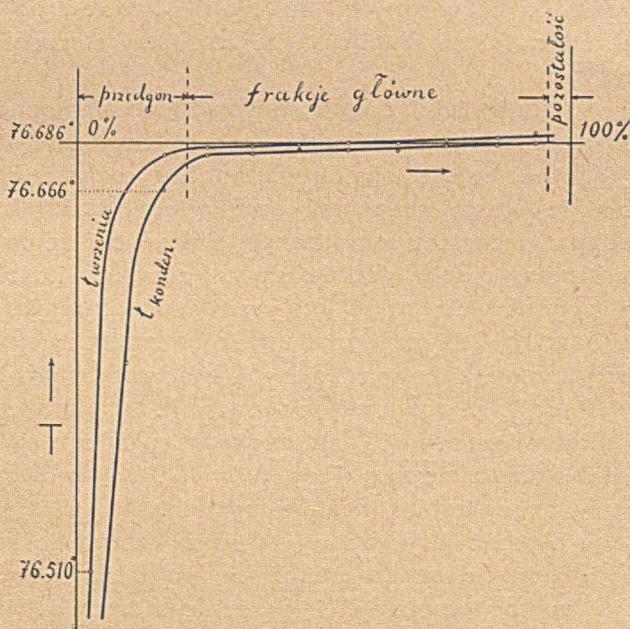
Po usunięciu frakcji przedgonowych, które stanowiły blisko 20%, prawie cała pozostałość (67%) przedestylowała się w temperaturze niemal stałej, gdyż maksymalna różnica nie przekraczała 0,008°. Pozostałość w kolbie wynosiła 5%, a straty stanowiły 8% ilości, użytej do destylacji. Wobec braku frakcji pogonowych krzywa destylacji wypadła asymetrycznie.

Następnie, posługując się ebulliometrem znormalizowanym, wykonałem pomiar różnicy Δt między temperaturami wrzenia cieczy i kondensacji pary u wszystkich otrzymanych frakcji i stwierdziłem, że frakcje główne są cieczami V stopnia czystości. Po zmierzeniu (przy pomocy termometru platynowego) temperatury wrzenia 2 frakcji głównych oznaczyłem przez porównanie (termometrem rtęciowym Beckman-Świętosławskiego) temperatury wrzenia i kondensacji wszystkich pozostałych frakcji.

Niektóre frakcje poddałem próbie na obecność CS_2 .

Rezultaty wspomnianych wyżej pomiarów zebrane są w tabelicy 1.

Wyniki tej destylacji przedstawione są na rys. 1 graficznie. Mamy



rys. 1.

tu krzywą temperatur wrzenia i drugą — temperatur kondensacji zebranych frakcji. Linia pozioma oznacza temperaturę wrzenia frakcji 7 i 8, przyjętych za podstawę do porównań. W rysunku tym uderza brak frakcji pogonowych.

Z analizy otrzymanych rezultatów destylacji wynika, co następuje:

- a) wyjściowy preparat czterochlorku węgla zawiera zanieczyszczenia lotne, dające się usunąć wraz z frakcjami przedgonowymi;
- b) wszystkie frakcje od 4 do 11 (ostatniej) włącznie są cieczami V stopnia czystości, gdyż wykazują różnice Δt temperatur wrzenia i skraplania, wahające się w granicach $0,002^\circ - 0,004^\circ$;
- c) te frakcje główne, stanowiące blisko 70% całości cieczy, są prawie jednakowe, gdyż ich temperatury wrzenia różnią się między sobą minimalnie, zaledwie w granicach kilku tysięcznych stopnia;
- d) otrzymanie preparatu czterochlorku węgla, który byłby charakteryzowany V stopniem czystości, nie następuje z trudnością.

3. Temperatura wrzenia czterochlorku węgla.

Jak widać z tabl. 1, temperatury wrzenia frakcji głównych wahają się od $76,684^\circ$ do $76,690^\circ$. Za punkt wyjścia do porównań wybrałem temperaturę frakcji 7 i 8, równą $76,686^\circ$ i odpowiadającą średniej temperaturze wrzenia frakcji głównych; lecz nie ma podstaw do twierdzenia, aby ta liczba odpowiadała temperaturze wrzenia czterochlorku węgla, absolutnie czystego.

W. Świątowska³⁾, podaje sposób obliczenia temperatury wrzenia substancji idealnie czystej. Oparty on jest na dwóch założeniach: a) że frakcje główne, bliższe przedgonu, można rozpatrywać jako mieszaniny absolutnie czystej substancji oraz pewnej ilości którejkolwiek z frakcji przedgonowych; tak samo frakcje główne, bliższe pogonu można uważać za mieszaniny cieczy idealnie czystej z pewną ilością którejkolwiek z frakcji pogonowych; b) że jeżeli do frakcji głównej będziemy dodawali pewne ilości frakcji przedgonowej (albo pogonowej), to zmiany w temperaturze wrzenia oraz w różnicy Δt będą w prostym stosunku do ilości dodanej frakcji przedgonowej (pogonowej).

Ta prostoliniowa zależność daje możliwość ustalenia, jaka powinna być temperatura wrzenia cieczy, kiedy $\Delta t = 0^\circ$, t. j. wówczas, gdy się ma do czynienia z preparatem idealnie czystym.

To też aby określić temperaturę wrzenia czterochlorku węgla zupełnie czystego, dozowałem do frakcji 5 (po oddestylowaniu 2 cm^3 pozostawało jej w ebulliometrze $76,2 \text{ g}$) ściśle odważone ilości frakcji przedgonowej 2 i otrzymałem liczby, zebrane w tabl. 2.

Jeżeli na wykresie (patrz rys. 2) połączymy punkt wrzenia i skraplania frakcji 2 i 5, to punkt przecięcia tych prostych (po ich przedłużeniu) będzie odpowiadał temperaturze wrzenia czystego CCl_4 ($\Delta t = 0^\circ$), a liczby, odpowiadające результатам dozowania, winny znaleźć się na tych liniach.

T a b l i c a 2.

N. doz.	t_w	t_k	Δt	dodano g frakcji 2
0	76,685 ⁰	76,682 ⁰	0,003 ⁰	0
1	76,684	76,680	0,004	3,69
2	76,682	76,676	0,006	14,61
3	76,680	76,671	0,009	21,42

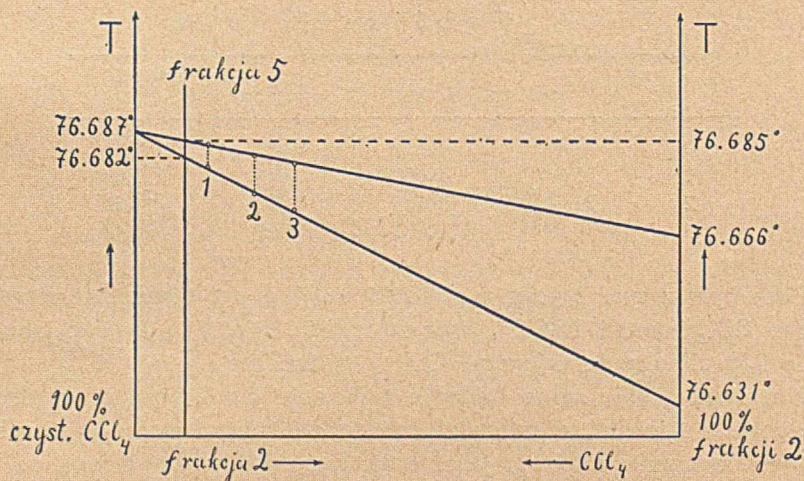
Poza tym z rys. 2 oraz z obliczeń wynika, że temperatura wrzenia czystego CCl_4 wynosi 76,687⁰, oraz że frakcję 5 można uważać jako mieszaninę 91% absolutnie czystego CCl_4 i 9% frakcji 2.

Normalnie takie same badanie wykonuje się jeszcze przez dozowanie pogonu do jednej z ostatnich frakcji głównych; w przypadku z CCl_4 takie doświadczenie odpada, gdyż brak jest frakcji pogonowej.

Aczkolwiek otrzymywanie preparatu czterochlorku węgla wysoce czystego nie nastęrcza większych trudności, to jednak spotykane w li-

T a b l i c a 3.

Autor	Temp. wrze- nia pod ciśn. 760 mm.	Uwagi
C. P. Smyth i E. W. Engel ⁷⁾	76,4 ⁰	Preparat Merck'a
W. T. Richards i J. H. Wal- lace, jr. ³⁴⁾	76,5	($\pm 0,05^0$)
H. Regnault ⁸⁾	76,514	Temp. ta została oblicz. z da- nych autora (patrz tabl. 8)
Internat. Crit. Tables ⁹⁾	76,52	Oblicz. wg podanych tam da- nych i równania
M. Wojciechowski ³³⁾	76,685	
A. Zmaczyński	76,686	Średnia z 8 frakcji głównych, oraz wg tabl. 8
"	76,687	Obliczona wg metody dozowania
H. G. Grimm ¹⁵⁾	76,71	
J. H. Mathews ²⁸⁾	76,7—76,74	Preparat Merck'a
T. F. Thorpe ¹³⁾	76,74	($\pm 0,02^0$)
P. M. Gross i J. H. Saylor ³⁵⁾	76,74	
Internat. Crit. Tables ⁹⁾	76,75	
S. Young ¹²⁾ ¹⁴⁾	76,75	
J. Timmermans i F. Martin ¹⁰⁾	76,75	
W. Herz i H. Rathmann ¹¹⁾	76,84	Autorzy podali 76,1 ⁰ dla 743 mm
S. Young ¹⁴⁾	76,93	Obliczona przeze mnie z danych autora (patrz tabl. 8)



rys. 2

temperaturze dane liczbowe, dotyczące własności fizyko-chemicznych CCl_4 , znacznie różnią się między sobą. W tabelicy 3 zebrałem podane przez różnych autorów temperatury wrzenia czterochlorku węgla.

4. Gęstość czterochlorku węgla.

Gęstość mierzyłem za pomocą piknomietru typu Ostwald'a (ok. 20 cm^3) w termostacie o dużej pojemności cieplnej, w którym wahania temperatury nie przekraczały $0,01^\circ$.

Oznaczyłem gęstość preparatu wyjściowego oraz wszystkich otrzymanych frakcji, z wyjątkiem 5 i 8. Otrzymane liczby, średnie z dwóch lub trzech pomiarów, po uwzględnieniu poprawek na próżnię oraz sprowadzeniu do ciężaru właściwego wody w 4° , zestawione są w drugiej kolumnie tabelicy 4.

Z analizy tych danych wynika, że średnia gęstość frakcji V stopnia czystości wynosi $d_4^{25} = 1,58445$; odchylenia od tej liczby, wykazywane przez poszczególne frakcje, wynoszą najw. $0,00010$, t. j. nieznacznie przekraczają granice błędu pomiaru.

Trudno jest jednak zaobserwować jakąkolwiek prawidłowość w zmianie wartości przy przejściu od frakcji 4 do 11, co jednak wyraźnie występowało podczas pomiaru temperatury wrzenia (tabl. 1). Natomiast jeśli porównamy frakcje różnych stopni czystości, to stwierdzimy, że gęstość ich wzrasta w miarę wzrostu stopnia czystości.

W tabelicy 5 zestawilem dane co do gęstości CCl_4 , uzyskane przez szereg autorów.

T a b l i c a 4.

Nr. frakcji	Gęstość d_4^{25}	Współczynnik załamania n_D		Stop. czyst.
		20°	25°	
Prep. wyjś	1,58426	1,46038	1,45753	IV
1	1,58395	1,46008	1,45720	I
2	1,58423	1,46029	1,45743	III
3	1,58428	1,46042	1,45757	IV
4	1,58440	1,46041	1,45756	V
5	—	—	—	V
6	1,58448	1,46045	1,45760	V
7	1,58437	—	—	V
8	—	1,46048	1,45763	V
9	1,58446	1,46043	1,45758	V
10	1,58455	1,46042	1,45757	V
11	1,58444	—	—	V
Średn. dla fr. V st. czystość	1,58445	1,46044	1,45759	

T a b l i c a 5.

Autor	d_t^t	d_4^{25}
H. Malosse ¹⁶⁾	1,5930 (20°/4°)	1,58329*
C. Miller ¹⁷⁾	1,5933 (19,91°/4°)	1,5834*
W. Herz i H. Rathmann ¹¹⁾		1,5835
K. Anwers i L. Harres ²⁰⁾	1,5933 (20°/4°)	1,5836*
D. Tyrer ¹⁸⁾	1,58725 (23,13°/4°)	1,58361*
S. Young ¹²⁾		1,58410
H. Grimm ¹⁵⁾		1,58413
W. Perkin ¹⁹⁾	1,58873 (25°/25°)	1,58415*
E. Biron ²⁰⁾	1,5940 (20°/4°)	1,58429*
J. King i S. Smedley ²¹⁾	1,594 (20°/4°)	1,5843*
Intern. Crit. Tables ²²⁾	1,63255 (0°/4°)	1,58434*
J. de Bruyne i inni ²⁶⁾	1,5747 (30°/4°)	1,58444*
A. Egerton i W. Lee ²³⁾	1,59753 (18,26°/4°)	1,58445*
A. Zmaczyński		1,58445
J. Timmermans i F. Martin ¹⁰⁾		1,58450
D. Dobroserdow ²⁴⁾	1,5935 (20,4°/4°)	1,58456
J. Mathews ²⁵⁾	1,5944 (20°/4°)	1,5847*
H. Grimm ¹⁵⁾		1,58472
E. Berkeley ²⁵⁾	1,60133 (16,48°/4°)	1,58474*
G. Pesce i P. Hölemann ²⁷⁾	1,58461 (24,92°/4°)	1,58476*
Haagen (wg Young'a ¹²⁾	1,5947 (20°/4°)	1,58499*

*) Liczby te zostały obliczone na podstawie danych odpowiednich autorów z tym, że kalkulacja przyrostów oparta była na równaniu, podanym w Internat. Crit. Tables (tom III, str. 27).

5. Współczynnik załamania czterochlorku węgla.

Pomiar współczynnika załamania preparatu wyjściowego oraz otrzymanych w wyniku destylacji frakcji czterochlorku węgla wykonany został tylko dla jednego rodzaju promieni, mianowicie dla linii światła sodowego ($\lambda = 5893 \text{ \AA}$) za pomocą refraktometru Pulfricha (dokładność odczytu $30''$).

Oznaczenia te były przeprowadzone po 3—4 razy dla każdej z badanych frakcji, przeważnie w temperaturach bliskich 25° . Aby oznaczyć wartość współczynnika temperaturowego dn/dt , wykonano szereg pomiarów w temperaturach, bliskich 20° . Temperatura cyrkulującej wody była stała z dokładnością $\pm 0,03^\circ$. Współczynnik dn/dt na odcinku temperatur od 20° do 25° wypadł dla $\Delta t = 1^\circ$, jak następuje (tablica 6):

T a b l i c a 6.

N. frakcji	$\frac{dn_D}{dt}$	St. czyst.
Prep. wyjśc.	0,000569	IV
1	0,000576	I
2	0,000572	III
3	0,000569	IV
5	0,000570	V
8	0,000569	V
10	0,000570	V
Śred. dla fr. V st. czyst.	0,000570	

T a b l i c a 7.

Autor	n_D^t	n_D^{20}	Uwagi
W. A. Roth i O. Schwartz ²⁹⁾	1,4591 (21,6 ^o)	1,46001*	
J. M. de Bruyne i inni ²⁶⁾	1,45454 (30 ^o)	1,46004*	
J. C. Hubbard ³⁰⁾	1,45723 (25 ^o)	1,46008*	
C. Smyth i E. Engel ⁷⁾	—	1,46026	
J. Timmermans i F. Martin ¹⁰⁾	—	1,46030	
W. T. Richards i J. H. Wallace, jr. ³¹⁾	—	1,46032	
H. G. Grimm ¹⁵⁾	—	1,46037 dla prod. wyjśc.	
"	—	1,45967 dla frak. najlżej.	
"	—	1,46040 przec. dla fr. innych	
A. Zmaczyński	—	1,46044 dla fr. V st. czyst.	
J. H. Mathews ²⁸⁾	—	1,46048	
S. Bugarski ³¹⁾	—	1,46054	
Haagen w Landolta str. 973	—	1,46072	

* Liczby te zostały obliczone według danych odpowiednich autorów z zastosowaniem współczynnika $dn/dt = 0,00057$.

Według J. Timmermansa i F. Martin'a¹⁰⁾ $dn/dt = 0,00055$, a według H. G. Grimma¹⁵⁾ $dn/dt = 0,00057$, t. j. zgodnie z moimi wynikami.

Otrzymane przez mnie liczby na współczynnik załamania CCl_4 po zredukowaniu temperatur 20^0 i 25^0 zestawione są w kolumnach 3 i 4 tablicy 4. Każda z tych liczb jest średnią 3—4 oznaczeń. Należy dodać, że poszczególne oznaczenia, jeżeli nie były zgodne, to różniły się między sobą najwyżej o 0,00005. Natomiast, jak to wynika z tabl. 4, największa różnica między frakcjami V st. czystości wynosi 0,00007, t. j. cokolwiek przekracza sumaryczną granicę błędu doświadczenia.

W tablicy 7 przytaczam dla porównania dane na współczynnik załamania CCl_4 , jakie zostały otrzymane przez kilku innych autorów.

6. Temperatura wrzenia CCl_4 pod różnymi ciśnieniami.

Badania te wykonałem w aparaturze, która już raz została opisana¹⁾; wprowadziłem jednak tę zmianę, że zamiast ebulliometrów — jednego zwykłego i drugiego z kolumną rektyfikacyjną, użyłem 3 ebulliometrów znormalizowanych. Jeden został napełniony wodą, a dwa pozostałe różnymi frakcjami czterochloru węgla.

Oznaczając temperaturę wrzenia CCl_4 pod różnymi ciśnieniami, porównywałem je z temperaturami wrzenia wody pod tymi samymi ciśnieniami, zmieniającymi w granicach od 300 do 2000 mm Hg.

Temperatura była mierzona za pomocą termometru oporowego, porównanego w swoim czasie z termometrami rtęciowymi Międzynarodowego Biura Miar i Wag²⁾, opory zaś mierzono mostkiem różnicowym syst. Smith'a.

Otrzymane liczby charakteryzują zależność $t_{CCl_4} = f(t_{H_2O})$, jaka istnieje między temperaturami wrzenia CCl_4 i wody, wrzącymi pod tymi samymi ciśnieniami. Ta zależność ze znaczną dokładnością może być wyrażona za pomocą równania:

$$t_{CCl_4} = A + Bt_{H_2O} + Ct_{H_2O}^2 \dots \dots \dots (1)$$

Współczynniki A , B i C zostały obliczone według metody najmniejszych kwadratów i wypadły jak następuje:

$$\begin{aligned} A &= - 32,1080 \\ B &= 1,000340 \\ C &= 0,00087600. \end{aligned}$$

Wprowadzając do równania (1) otrzymane współczynniki A , B i C oraz różne temperatury wrzenia wody, obliczyłem odpowiednie temperatury wrzenia CCl_4 pod różnymi ciśnieniami, odpowiadającymi wziętym do obliczeń temperaturom wrzenia wody. Obliczenia kontrolne wykazały,

że różnice między temperaturami wrzenia CCl_4 , zmierzonymi a obliczonymi z równania (1), nie przekraczają $0,004^{\circ}$.

W tabelicy 8 zestawione są w kolumnie drugiej wyniki obliczeń dla temperatur wrzenia wody w granicach od 75° do 130° , w odstępach po 5° .

T a b l i c a 8.

Temp. wrzenia wody	Temp. wrzenia CCl_4 frakcyj V st. czyst.	Temp. wrzenia frakcyj II st. czyst.	Temp. wrz. CCl_4 wg Régnault	Temp. wrz. CCl_4 wg Younga	Ciśnienie mm Hg	$\left(\frac{dt}{dp}\right)_{\text{CCl}_4}$: : $\left(\frac{dt}{dp}\right)_{\text{H}_2\text{O}}$ wg Zmaczyńskiego
75	47,845 ⁰	47,834 ⁰	47,737 ⁰	48,23 ⁰	289,1	1,1317
80	53,526	53,512	53,376	53,86	355,1	1,1405
85	59,250	59,234	59,073	59,55	433,9	1,1493
90	65,018	65,001	64,828	65,29	525,76	1,1580
95	70,830	70,812	70,642	71,09	633,90	1,1668
100	76,686	76,666	76,514	76,93	760,00	1,1755
105	82,586	82,564	82,445	82,83	906,1	1,1843
110	88,529	88,507	88,435	88,78	1.074,6	1,1931
115	94,516	94,493	94,482	94,77	1.268,1	1,2018
120	100,547	100,524	100,589	100,82	1.489,2	1,2106
125	106,622	106,598	106,754	106,92	1.741,0	1,2193
130	112,741	112,716	112,977	113,07	2.026,3	1,2281

Z tabelicy 8 wynika, że gdy woda wrze w 100° , to temperatura wrzenia CCl_4 wynosi $76,686^{\circ}$, czyli temperatura obliczona wypadła taka sama, jak średnia zmierzonych temperatur wrzenia frakcji głównych.

W kolumnach 4 i 5 podane są liczby, obliczone w podobny sposób na podstawie rezultatów Régnault'a⁸⁾ i Younga¹⁴⁾. Z porównania zestawionych danych wynika, że moje wyniki znajdują się niejako pomiędzy liczbami tych autorów. W kolumnie 3 przytaczam dla ilustracji wyniki obliczeń, opartych na pomiarach, wykonanych z frakcją 2, t. j. tą, która scharakteryzowana została tylko III stopniem czystości. Widzimy tu, że w miarę obniżania ciśnienia temperatury wrzenia frakcji V i III stopnia czystości zbliżają się.

Równanie (1) daje możliwość obliczenia stosunku między współczynnikami $\left(\frac{dt}{dp}\right)_{\text{CCl}_4}$ i $\left(\frac{dt}{dp}\right)_{\text{H}_2\text{O}}$ dla danego ciśnienia. Dla ciśnienia normalnego stosunek ten wyraża się liczbą 1,1755. Jeżeli przyjmiemy, że pod ciśnieniem 760 mm współczynnik $\left(\frac{dt}{dp}\right)_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0370$, to w tych samych warunkach

kach dla CCl_4 współczynnik $\left(\frac{dt}{dp}\right)_{\text{CCl}_4} = 0,0435$. Współczynnik $\left(\frac{dt}{dp}\right)_{\text{CCl}_4}$ dla frakcji 2 wynosi 0,04348, czyli praktycznie jest identyczny z współczynnikiem dla frakcji najczystszych.

7. Zmiana Δt w zależności od ciśnienia.

Aparatura, w której badałem temperatury wrzenia szeregu frakcji CCl_4 pod różnymi ciśnieniami, umożliwiała pomiar temperatury skraplania par badanych frakcji pod tymi samymi ciśnieniami, a otrzymane wyniki (tablica 9) wskazują, jak zmienia się różnica Δt między temperaturą wrzenia cieczy i temperaturą kondensacji jej pary w zależności od zmiany ciśnienia.

T a b l i c a 9.

N. frakcji	stop. czyst.	Δt pod ciśnieniem		
		300 mm	760 mm	1750 mm
Prep. wyjśc.	IV	0,015 ^o	0,019 ^o	0,023 ^o
2	III	0,023	0,036	0,045
6	V	0,002	0,002	0,004
11	V	0,002	0,004	0,004

Widać tu prawidłowość zupełnie wyraźną: im wyższe ciśnienie, tym większe jest Δt ; zanieczyszczenia więc badanego CCl_4 są tego rodzaju, że ich temperatury wrzenia zbliżają się do temperatury wrzenia CCl_4 wraz ze spadkiem ciśnienia, czyli posiadają one współczynnik dt/dp mniejszy, aniżeli dt/dp CCl_4 . Poza tym z podanego zestawienia wynika, że im wyższy jest stopień czystości badanej substancji, tym mniejszy jest wpływ ciśnienia na wartość Δt .

8. Dozowanie frakcji głównych dwusiarczkiem węgla.

Biorąc pod uwagę obecność CS_2 we frakcjach przedgonowych, należy przypuszczać, że stanowi on główne zanieczyszczenie preparatu wyjściowego. Aby zbadać, jak zmieniają się temperatury wrzenia i kondensacji frakcji głównych w zależności od zawartości CS_2 , do frakcji 5 (V st. czyst.) dodawałem nieduże ilości bardzo czystego dwusiarczku węgla (V st. czystości) i oznaczałem te temperatury. Rezultaty dozowania CS_2 zestawione są w tabl. 10.

Widzimy tu, że dopóki zawartość CS_2 nie przekroczy 0,08%, temperatura wrzenia i Δt zmieniają się prawie proporcjonalnie do ilości dodanego CS_2 .

Jeżeli więc założymy, że dwusiarczek węgla stanowi jedyne zanieczyszczenie wyjściowego czterochloru węgla, to ilość CS_2 w tym pro-

T a b l i c a 10.

N. doz.	t_w	t_k	% CS ₂	Δt
0	76,686 ⁰	76,683 ⁰	—	0,003 ⁰
1	686	673	0,005	013
2	685	660	009	025
3	682	638	017	044
4	679	617	024	062
5	671	563	040	108
6	641	444	076	197
7	611	385	101	226

dukcie nie powinna przekraczać 0,008%, a we frakcjach głównych 0,001% do 0,002%. Biorąc jednak pod uwagę cyt. wyżej wyjaśnienia I. G. Farbenindustrie, należy sądzić, że badany CCl₄ zawiera minimalne ilości innych jeszcze substancji lotnych, a że wobec tego ilość zawartego w nim CS₂ jest mniejsza, aniżeli 0,008%.

Należy jeszcze zaznaczyć, że po oddestylowaniu z ebulliometru $\frac{1}{3}$ jego zawartości, stwierdzono, że dodany uprzednio CS₂ został całkowicie usunięty, gdyż pozostałość wrzała w temperaturze 76,686°, a Δt wynosiła tylko 0,002°; czyli że w granicach dokładności pomiaru powrócono do stanu wyjściowego.

9. Dozowanie czterochlorku węgla chloroformem.

Podobne doświadczenia, jak z dwusiarczkiem węgla, wykonałem z chloroformem. Wyniki tego dozowania zebrane są w tablicy 11.

T a b l i c a 11.

N. doz.	t_w	t_k	% CHCl ₃	Δt
0	76,686 ⁰	76,684 ⁰	—	0,002 ⁰
1	686	683	0,003	003
2	686	682	007	004
3	684	678	016	006
4	679	671	033	008
5	672	661	055	011
6	660	640	097	020
7	644	605	130	039
8	619	537	210	082

Wpływ tego zanieczyszczenia na temperaturę wrzenia i skraplania czterochlorku węgla jest znacznie słabszy, aniżeli CS₂. Natomiast stwierdziłem, że usunięcie dodanego CHCl₃ nastęrcza większe trudności; po dodaniu ogółem 0,21% chloroformu i oddestylowaniu $\frac{1}{2}$ zawartości ebulliometru otrzymałem pozostałość, która charakteryzowała się $\Delta t = 0,008^\circ$,

czyli, że przeszło 0,03% chloroformu pozostało jednak w badanej cieczy. Z doświadczenia tego wynika, że jeżeli produkt, dostarczony przez I. G. Farbenindustrie wogóle zawiera chloroform, to w ilościach znikomo małych.

10. Odwadnianie czterochlorku węgla.

Jak wiadomo, CCl_4 nie jest substancją hygroskopijną; rozpuszczalność wody w czterochlorku węgla jest bardzo mała. Poza tym CCl_4 i H_2O tworzą heteroazeotrop, wrzący w temperaturze znacznie niższej, a mianowicie $66,8^\circ$ ($p = 748,5 \text{ mm}$)⁵⁾.

Z badań, już dawniej wykonanych w Zakładzie Chemii Fizycz. P. W., wynika, że w tych warunkach odwodnienie substancji w drodze oddestylowania heteroazeotropu nie przedstawia żadnej trudności. Miałem możność potwierdzić to w przypadku CCl_4 .

Do ebulliometru, napełnionego CCl_4 V st. czystości, wprowadziłem 0,2% wody. Stwierdziłem, że temperatura wrzenia cieczy pozostała praktycznie bez zmiany, natomiast znacznie spadła temperatura skraplania się par. Oznacza to, że cała wprowadzona ilość wody zgromadziła się w postaci heteroazeotropu w górnej części ebulliometru i nie zanieczyściła cieczy.

Przez oddestylowanie tylko 5% zawartości ebulliometru całkowicie usunięto z przyrządu heteroazeotrop $\text{CCl}_4 - \text{H}_2\text{O}$ i otrzymano preparat, charakteryzujący się tą samą temperaturą wrzenia i tą samą Δt , jakie posiadał przed dodaniem wody.¹⁾

11. Odporność CCl_4 na działanie temperatury, ciśnienia, powietrza i światła.

Preparat CCl_4 V stopnia czystości był ogrzewany w powietrzu w ciągu 90 godzin w ebulliometrze, wystawionym całkowicie na działanie światła;¹⁾ doświadczenie to odpowiadało normalnym warunkom pracy laboratoryjnej; biorąc pod uwagę powszechnie znaną trwałość CCl_4 , należało spodziewać się, że w tych warunkach nie da się zaobserwować żadnych zmian. I rzeczywiście, ani temperatura wrzenia cieczy, ani temperatura kondensacji pary nie uległy żadnej zmianie.

Inna próbka CCl_4 ogrzewana była w autoklawie po usunięciu powietrza w temperaturze 200° w ciągu 20 godz.; rezultat był następujący: temp. wrzenia preparatu obniżyła się $0,002^\circ$, a temp. kondensacji spadła o $0,033^\circ$. Po oddestylowaniu 1/4 zawartości ebulliometru otrzymano w nim pozostałość, która miała te same własności, co i próbka wyjściowa.

Podobne badanie, lecz w atmosferze powietrza, wykonał A. Kramarz³⁷⁾ który otrzymał wyniki niemal identyczne: temp. wrzenia próbki

nie zmieniała się, natomiast temp. kondensacji zmniejszyła się o 0,040°; powstałe zanieczyszczenia dały się usunąć całkowicie.

Reasumując wyszczególnione badania, należy stwierdzić, że czterochlorek węgla odpowiada tym warunkom, jakie stawiane są w propozycjach W. Świętosławskiego substancjom, predestynowanym na wzorce wtórne, czyli że w obecnym stadium zagadnienia należy sądzić, że CCl_4 winien być wzięty pod uwagę przy wyborze wtórnych wzorców fizyko-chemicznych, a zwłaszcza ebulliometrycznych.

Panu Prof. W. Świętosławskiemu składam serdeczne podziękowanie za wskazanie tematu oraz życzliwe interesowanie się moją pracą.

Streszczenie.

Przeprowadzono badania, mające na celu stwierdzenie możliwości używania CCl_4 , jako wtórnego wzorca fizyko-chemicznego, a w szczególności:

- a) otrzymano w drodze destylacji preparat V stopnia czystości;
- b) oznaczono temperaturę wrzenia czystego CCl_4 $t_w = 76,686^\circ$ pod ciśn. 760 mm, jego gęstość $d_4^{25} = 1,58445$ oraz współczynniki załamania $n_D^{20} = 1,46044$; $n_D^{25} = 1,45759$;
- c) porównano temperatury wrzenia czterochlorku węgla i wody pod różnymi ciśnieniami w granicach od 300 do 2000 mm Hg;
- d) zbadano wpływ ciśnienia na różnicę między temperaturą wrzenia badanego CCl_4 , a temperaturą kondensacji jego pary;
- e) zbadano wpływ zanieczyszczeń (CS_2 i CHCl_3) na temperaturę wrzenia i Δt czystego CCl_4 ;
- f) stwierdzono łatwość dehydratacji CCl_4 metodą azeotropową;
- g) sprawdzono odporność czystego CCl_4 na działanie temperatury, ciśnienia, powietrza i światła.

Zakład Chemii Fizycznej
Politechniki Warszawskiej.

Résumé.

On a étudié les propriétés de CCl_4 au point de vue de son application comme étalon physico-chimique secondaire et en particulier:

- a) on a obtenu par distillation une préparation du V degré de pureté;
- b) on a déterminé la température d'ébullition du CCl_4 très pur

$t = 76,686^\circ$ ($p = 760$ mm), sa densité $d_4^{25} = 1,58445$ et les indices de refraction $n_D^{20} = 1,46044$ et $n_D^{25} = 1,45759$;

c) on a comparé les températures d'ébullition du tétrachlorure de carbone et de l'eau sous différentes pressions entre 300 et 2000 mm Hg;

d) on a étudié l'influence de la pression sur la différence entre les points d'ébullition et de condensation du CCl_4 ;

e) on a étudié l'influence des contaminations (CS_2 et CHCl_3) sur la température d'ébullition et sur la valeur Δt de CCl_4 très pur;

f) on a constaté que CCl_4 se laisse facilement déshydrater par la méthode azéotropique;

g) on a constaté la résistance de CCl_4 à l'action de la température, de la pression et de l'air.

Laboratoire de Chimie physique
de l'Ecole Polytechnique de Varsovie.

P R Z Y P I S Y.

- 1) A. Z m a c z y ń s k i, Roczniki Chem. 13, 183 (1933) 14, 691 (1934); 2) A. Z m a c z y ń s k i, Roczniki Chem. 11, 327 (1931); 3) W. Ś w i ę t o s ł a w s k i, „Ebullimetria“, Warszawa (1935); 4) W. Ś w i ę t o s ł a w s k i, XII Conférence de l'Union Internationale de Chimie, Commission des Données Physico-chimiques (1936); 5) A. N a u m a n n, Ber. 10, 1819 (1877); 6) P. K o l s o n, B. 20, 2376 (1837); 7) C. P. S m y t h and E. W. E n g e l, J. Amer. Chem. Soc. 51, 2649 (1929); 8) H. R e g n a u l t, Mem. d'Acad. Royale de France 26, 339 (1862); 9) International Critical Tables III, 215; 10) J. T i m m e r m a n s et F. M a r t i n, J. Chim. phys. 23, 767 (1926); 11) W. H e r z und H. R a t h m a n n, Chem. Zeitg. 36, 1417 (1912); 12) S. Y o u n g, J. Chem. Soc. 59, 911 (1891); 13) T. F. T h o r p e, J. Chem. Soc. 37, 199 (1880); 14) S. Y o u n g, Proc. Roy. Dubl. Soc. 12, 374 (1910); 15) H. G. G r i m m, Z. phys. Chem. B. 2, 181 (1929); 16) H. M a l o s s e, C. R. 154, 1697 (1912); 17) C. C. M i l l e r, Proc. Roy. Soc. London A 106, 724 (1924); 18) D. T y r e r, J. Chem. Soc. 101, 81 (1912); 19) W. H. P e r k i n, J. Chem. Soc. 45, 421 (1884); 20) E. B i r o n, J. rus. phys. chim. obsch. 42, 167 (1910); 21) J. F. K i n g and S. P. S m e d l e y, J. phys. chem. 28, 1267 (1924); 22) International Critical Tables III, 28; 23) A. C. E g e r t o n and W. B. L e e, Proc. Roy. Soc. London 103, 487 (1923); 24) D. D o b r o s e r d o v, J. rus. phys. chim. obsch. 44, 679 (1912); 25) E. B a r k e l e y, J. Chem. Soc. 91, 56 (1907); 26) J. M. A. d e B r u y n e, R. M. D a v i s and P. M. G r o s s, J. Am. Chem. Soc. 55, 3938 (1933); 27) G. P e s c e and P. H ö l e m a n n, Z. elektrochem. 40, 3 (1934); 28) J. H. M a t h e w s, J. Am. Chem. Soc. 48, 569 (1926); 29) W. A. R o t h and O. S c h w a r t z — nieopublikowana — patrz Landolt, Erg. I, 526; 30) J. C. H u b b a r d, Z. phys. Chem. 74, 229 (1910); 31) S. B u g a r s k i, Z. phys. Chem. 71, 705 (1910); 32) W. S c h m i t z - D u m o n t, Chem. Ztg. 21, 511 (1897); 33) M. W o j c i e c h o w s k i — nieopublikowana — wykonano w Bureau of Standards U. S. A.; 34) W. T. R i c h a r d s and J. H. W a l l a c e, jr. J. Am. Chem. Soc. 54, 2708 (1932); 35) P. M. G r o s s and J. H. S a y l o r, J. Am. Chem. Soc. 53, 1744 (1931); 36) K. A n w e r s i L. H a r r e s, Ber. 62, 2287 (1929). 37) A. K r a m a r z, Praca dyplomowa w Zakł. Chem. Fiz. Pol. Warsz.

Badania nad 3-oksypirydyną (II). Nitrowanie, jodowanie, 2,3-dwuoksypirydyna*).

Recherches sur la 3-oxypyridine.
Nitration, ioduration, la 2,3-dioxypyridine.

(Otrzymano 23.X.1936).

W dalszym ciągu¹⁾ badań nad 3-oksypirydyną zajęliśmy się przede wszystkim problemem nitrowania tego związku. Powtórzyliśmy nitrowanie w warunkach, podanych w patencie francuskim 705113²⁾. Okazało się, że istotnie w warunkach, tam podanych, powstaje jednonitropochodna 3-oksypirydyny. Poza tym jednak dane patentu okazały się bardzo nieściśle, np. podane tam optimum temperatury (nieco powyżej 50°) jest zupełnie błędne; wydajność przy nitracji, przeprowadzonej w tej temperaturze, jest prawie o połowę niższa, niż w temperaturze 20 — 30°. Otrzymany w ten sposób nitrozwiązek jest ciałem krystalicznym, blade żółtym, w wodzie rozpuszcza się trudno, jest lotny w strumieniu pary wodnej; daje charakterystyczną, pięknie krystaliczną, w wodzie dość trudno rozpuszczalną sól amonową, która nadaje się doskonale do jego wyodrębnienia. W wymienionym patencie nie ma danych o położeniu grupy nitrowej; wyrażone jest jedynie przypuszczenie, że znajduje się ona w położeniu 6 — (α'), a zatem w położeniu *para* do grupy — OH.

W przeciwieństwie do tego przypuszczenia udało się nam ustalić, że związek posiada budowę 3-oksy-2-nitropirydyny; a zatem grupa nitrowa weszła w położenie 2 — (α), a nie 6 — (α'). a więc *orto*, a nie *para*. Wynik taki uważaliśmy z góry za prawdopodobny, a to zarówno ze względu na wielokrotnie już zaobserwowaną właściwość 3 — (β) podstawionych pochodnych pirydyny³⁾ do dalszego substytuowania przede wszystkim w położeniu 2, a nie 6 — (α'), a więc *orto*, a nie *para*, jak i ze względu na własności produktu nitrowania, które upodabniają go bardziej do *o*-nitrofenolu, niż do *p*-nitrofenolu.

Przez redukcję nitrozwiązku otrzymaliśmy amino-3-oksypirydynę, związek zresztą również opisany we wspomnianym patencie. Redukcja

*) W zeszycie 12 czasopisma Ber. d. d. Chem. Ges. (ukazał się 2.XII.1936), ogłosił O. v. Schöckh, A. Binz i A. Schulz pracę p. t. Derivate des 3-Aminopyridins, której treść częściowo pokrywa się z naszą pracą.

Stwierdzamy, że praca nasza wpłynęła do Redakcji Roczników Chem. w dniu 23.X.1936, zatem powstała w zupełnej niezależności od pracy wymienionych autorów (przedłożonej redakcji Ber. d. d. Chem. Ges. w dniu 7.X.1936).

Znacznie późniejsze opublikowanie naszej pracy spowodowane zostało przyczynami, niezależnymi od autorów.

daje się najlepiej przeprowadzić podsiarczynem sodowym w roztworze amoniakalnym. Dla ustalenia miejsca, w którym znajduje się grupa aminowa, a zatem pierwotnie grupa nitrowa, okazała się nadzwyczaj użyteczną pewna reakcja „ortokondensacyjna“, przeprowadzona w swoim czasie z *o*-aminofenolem przez Turpina⁴⁾. Otrzymana w ten sposób aminooksypirydyna, reaguje w roztworze alkoholowym z chlorkiem pikrylu, dając pięknie krystaliczny czerwony związek, który niewątpliwie posiada budowę 2,3-pirydo-2',4'-dinitrobenzo-oksazyny (IV). Budowa taka wynika z jednej strony z danych analizy elementarnej, z drugiej strony z rezultatów badania ubocznych produktów kondensacji. W ługach pokrystalicznych bowiem można z łatwością stwierdzić obecność dużych ilości jonu Cl⁻ i jonu NO₂⁻, których powstanie tam jest jedynie możliwe, jeżeli przyjąć przebieg reakcji, połączonych z powstawaniem 2,3-pirydo-2',4'-dwinitrobenzo-oksazyny. Taki wynik badania dowodzi, że grupa nitrowa w produkcie nitrowania 3-oksypirydyny znajduje się napewno w położeniu *orto* do grupy OH, a zatem 2 (α') lub 4 (γ), a nie w położeniu 6 (α') ani 5 (β').

Rozstrzygnięcie, czy grupa aminowa w opisywanym właśnie połączeniu znajduje się w położeniu 2 czy 4, stało się możliwe przez przeprowadzenie grupy aminowej w grupę wodorotlenową drogą dwuazowania. Reakcja ta przebiega pod działaniem azotynu barowego w roztworze rozcieńczonego kwasu siarczanego już na zimno, zgodnie z charakterem grupy aminowej (α) lub (γ). Jako produkt reakcji powstaje dwuoksypirydyna, która okazała się identyczna z dwuoksypirydyną, powstającą przez stapianie 3-oksypirydyny z wodorotlenkiem sodowym, a otrzymaną przez Kudernatscha⁵⁾.

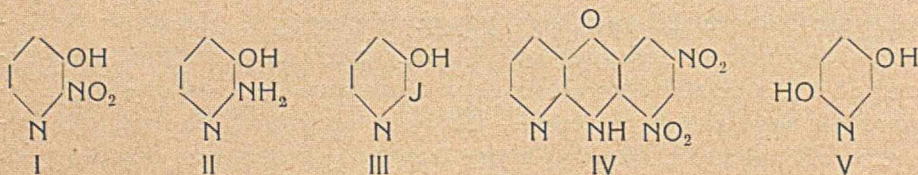
Badacz ten stwierdził z całą pewnością, że związek przez niego otrzymany jest między innymi napewno różny od znanej już dawniej 3,4-dwuoksypirydyny⁶⁾; następnie przypisał otrzymanemu przez siebie połączeniu budowę 3,5-dwuoksypirydyny, opierając się na negatywnym przebiegu próby przeprowadzenia pewnej reakcji „ortokondensacyjnej“.

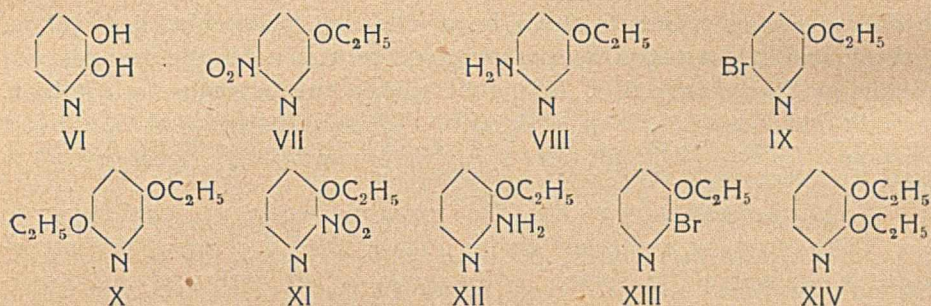
My jednak możemy obecnie twierdzić, że rozumowanie to, oparte zresztą tylko na wyniku negatywnym, było błędne; związek, otrzymany przez Kudernatscha, jest 2,3-dwuoksypirydyną, ponieważ powstaje także przez wymianę grupy aminowej na grupę wodorotlenową w amino-3-oksypirydynie, u której grupa aminowa znajduje się napewno w położeniu *orto*, to jest 2 (α), lub 4 (γ). Ponieważ zaś stwierdzono, że związek ten nie jest identyczny z 3,4-dwuoksypirydyną, pozostaje jako jedyna możliwość budowa 2,3-dwuoksypirydyny. Koenigs, Gerdes i Sirot⁷⁾ otrzymali dwuoksypirydynę, identyczną z połączeniem Kudernatscha, przez odbudowę produktu nitrowania 3-etoksypirydyny. Zarówno dla tego zatem połączenia, jak i dla wszystkich pośrednich produktów odbudowy, słuszne są wzory budowy, zawierające obydwa pod-

stawniki w położeniu 2 i 3 (XI, XII, XIII, XIV), a nie wzory budowy, zawierające podstawniki w położeniu 2 i 5 (VII, VIII, IX, X).

Jodowanie 3-oksypirydyny, przeprowadzone w roztworze obojętnym przy pomocy roztworu jodu w jodku potasowym, prowadzi do wytworzenia się bezpostaciowego produktu addycyjnego, który z łatwością pod wpływem działania słabych kwasów przekształca się na produkt substytucji. Powstaje w bardzo dobrej wydajności jednojodo-3-oksypirydyna. Jod znajduje się tutaj w położeniu 2 (α), ponieważ związek, ograny w rurze zatopionej z wodnym amoniakiem w obecności CuSO_4 jako katalizatora, przechodzi w 3-oksy-2-aminopirydynę, o której budowie była mowa powyżej. Produkt jodowania jest zatem 3-oksy-2-jodopirydyną. Związek posiada wyraźne własności kwaśne, dając z pierwiastkami alkalicznymi sole, łatwo rozpuszczalne w wodzie. Atom jodu jest zgodnie ze swoim położeniem dosyć ruchliwy. Gotowanie z roztworem wodnym wodorotlenku barowego prowadzi do powstawania 2,3-dwuoksypirydyny.

Wyniki opisanych powyżej badań nad 3-oksypirydyną, obok badań dawniejszych, pozwalają na pewne zorientowanie się w zakresie regularności podstawiania u takich pochodnych pirydyny, które zawierają w położeniu 3 (β) podstawnik, pozbawiony wiązań podwójnych (np. — NH_2 , — OH). Dalsze podstawniki, wchodzące podczas pośrednich lub bezpośrednich reakcji substytucji, wchodzą przede wszystkim w położenie 2 (α), następnie w położenie 6 (α'), wreszcie w położenie 4 (γ); nie wchodzą w położenie 5 (β'). Dotyczy to nawet takich podstawników, jak grupy NO_2 i SO_3H , które, wprowadzone do niepodstawionego pierścienia pirydynowego, zajmują przede wszystkim położenie 3. Te zasady substytucji byłyby bardzo podobne do porządku substytucji u pochodnych benzenu, gdyby nie fakt bardzo wyraźnego uprzywilejowania położenia 2 (α), a zatem *orto*, wobec położenia 6 (α'), a zatem *para*; znamy już obecnie bardzo wiele przypadków, gdzie właśnie taki przebieg substytucji musi uchodzić za udowodniony³⁾, nie znamy właściwie żadnego przypadku powstawania przeważających ilości pochodnej, podstawionej w położeniu 6, wobec niewielkich, albo nie dających się stwierdzić ilości produktu, podstawionego w położeniu 2. Zachowanie takie jest odmienne od zachowania się podobnych jednopodstawionych pochodnych benzenu, które dalej substytuowane dają zwykle przede wszystkim pochodne *para*.





OPIS DOŚWIADCZEŃ.

2-Nitro-3-oksypirydyna (I). 10 g 3-oksypirydyny rozpuszcza się w 30 cm³ kwasu siarkowego (1,84) i wkrapla wśród chłodzenia mieszaninę 7 g HNO₃ (1,52) i 10 cm³ H₂SO₄ (1,84); temperaturę utrzymuje się pomiędzy +20° a +30°. Po ukończeniu wkroplenia pozostawia się przez 3 godziny i wlewa chłodząc do 200 cm³ wody. Następnie zadaje się ciecz, silnie chłodząc, stężonym amoniakiem, aż do silnej reakcji amoniakalnej. Wydziela się krystaliczna sól amonowa nitrowiązku (12 g); z podgęszczonego przesącza można jeszcze otrzymać drobne ilości soli amonowej. Sól ta, przekrystalizowana z wody, topi się w 146° wśród rozkładu.

Analiza: (C₅H₇N₂O₃). 0,0217 g subst., 4,10 cm³ N₂ (t = 23°, B = 737 mm Hg) (Brański). Znalezione: 20,34% N. Obliczone: 20,00% N.

Sól amonową zadaje się 50%₀ kwasem octowym i wyciąga kilkakrotnie eterem; po odpędzeniu eteru wydziela się krystaliczna wolna 2-nitro-3-oksypirydyna; od drobnych ilości kwasu octowego uwalnia się ją przez ogrzanie w próżni. Surowy produkt oczyszcza się przez krystalizację z benzenu i ligroiny. Błado żółte kryształki o temp. top. 69 — 70° w wodzie są dość łatwo, w większości rozpuszczalników organicznych łatwo rozpuszczalne; trudno w ligroinie. Związek jest lotny z parą wodną. Sole pierwiastków alkalicznych są zabarwione bardziej żywo na kolor żółty.

Analizy: (C₅H₄O₂N₂) 0,1333 g subst., 0,2105 g CO₂, 0,0360 g H₂O (Liebig) 0,0107 g subst. 2,70 cm³ N₂ (t = 23°, B = 732 mm Hg). Znalezione: 42,06% C; 3,02% H; 27,12% N. Obliczone: 42,86% C; 2,85% H; 26,75 N.

2-Amino-3-oksypirydyna (II). 6 g soli amonowej 2-nitro-3-oksypirydyny (I) zadaje się 60 cm³ wody i 15 cm³ stężonego amoniaku i wprowadza w dwu partiach 40 g technicznego podsiarczynu sodowego. Ciecz ogrzewa się silnie i odbarwia, przechodząc z zabarwienia ciemno-pomarańczowego w błado-żółte. Po ochłodzeniu odsącza się ciecz od wydzielonych soli nieorganicznych i ekstrahuje przez 15 godzin eterem na aparacie ekstrakcyjnym Mazońskiego i Suchardy⁸⁾. Odpędza się eter, pozostałość suszy przez ogrzanie w próżni i krystalizuje z benzenu z dodatkiem niewielkiej ilości alkoholu. Drobne, bezbarwne igielki o temp. top. 164 — 168° w wodzie i większości rozpuszczalników organicznych

są dobrze rozpuszczalne; trudno w benzenie; nierozpuszczalne w ligroinie. Z alkoholowego roztworu kwasu pikrynowego strąca alkoholowy roztwór połączenia pikrynian o p. t. 255⁰, dość trudno rozpuszczalny w alkoholu.

Analizy: C₅H₆ON₃, 0,1358 g subst., 0,2730 g CO₂, 0,0684 g H₂O (Liebig), 0,0162 g subst., 3,74 cm³ N₂ (20⁰, 736 mm Hg) (Bobrański). Znalezione: 54,83% C, 5,63% H, 25,35% N. Obliczono: 54,54% C, 5,45% H, 25,45% N.

2-Jodo-3-oksypirydyna (III). Do roztworu wodnego, zawierającego 2 g 3-oksypirydyny w 80 cm³ wody, dodaje się 5,6 g jodu, rozpuszczonego w roztworze 8 g jodku potasowego w 40 cm³ wody. Po wlaaniu roztworu jodu wydziela się na ścianach i dnie naczynia czarny, mazisty produkt addycji. Po półgodzinnym staniu w temp. zwykłej dodaje się powoli, ciągle mieszając, małymi dawkami stały wodorotlenek sodowy aż do odbarwienia się cieczy i zupełnego rozpuszczenia powstałego na początku produktu addycji. Otrzymaną w ten sposób bezbarwną, albo słabo żółtą ciecz zakwasza się kwasem octowym, przy czym wypada krystaliczny osad jednojodo-3-oksypirydyny. Odsączony, przemyty wodą i wysuszony topi się ten osad w temperaturze ok. 190⁰; przekrystalizowany z alkoholu lub z dużej ilości wody topi się w 193 — 195⁰. Jest to substancja szaro-żółta, łatwo rozpuszczalna w alkoholu, trudno w wodzie; krystalizuje się w postaci igieł (z wody), lub blaszek (z alkoholu); nie rozpuszcza się w kwasach; z alkaliami daje łatwo rozpuszczalne w wodzie sole. Alkoholowy roztwór tego związku z kwasem pikrynowym charakterystycznej soli nie daje.

Analizy: (C₅H₄NOJ) 0,1983 g subst.: 0,1990 g CO₂; 0,0350 g H₂O; (Liebig), 0,0390 g subst.; 2,34 cm³ N (t = 20⁰, B = 738 mm Hg) (Bobrański), 0,0943 g subst.: 0,1064 g AgJ, (Carlus). Znalezione: 27,37% C, 1,97% H, 6,57% N, 57,54% J. Obliczono: 27,15% C, 1,81% H, 6,34% N, 57,46% J.

Celem określenia położenia atomu jodu w otrzymanym produkcie jodowania ogrzewano 2 g jednojodo-3-oksypirydyny z 20 cm³ stężonego NH₃ i 0,2 g CuSO₄ w 100⁰ przez 10 godzin w zatopionej rurze. Ciecz poreakcyjną odsączono od substancji zanieczyszczających i ekstrahowano eterem w aparacie do ekstrakcji ciągłej. Wyciąg eterowy po odpędzeniu rozpuszczalnika przekrystalizowano z benzenu z małym dodatkiem alkoholu. Otrzymano w ten sposób produkt, topiący się w 164⁰; zmieszany z 2-amino-3-oksypirydyną, otrzymaną przez redukcję 2-nitro-3-oksypirydyny sposobem wyżej opisanym, nie wykazuje obniżenia punktu topliwości; podobnie pikrynian otrzymanego produktu (255⁰), zmieszany z pikrynianem 2-amino-3-oksypirydyny, nie wykazuje depresji.

Powstały zatem przy ogrzewaniu jodo-3-oksypirydyny z amoniakiem związek jest 2-amino-3-oksypirydyną; a więc jodowa pochodna jest 2-jodo-3-oksypirydyną.

2,3-Dwuoksypirydyna (VI). a) z 2-jodo-3-oksypirydyny. 10 g 2-jodo-3-oksypirydyny ogrzewa się z 50 g Ba(OH)₂ · 8 H₂O i ze 150 cm³ wody pod chłodnicą zwrotną do wrzenia przez 8 godzin. Następnie zadaje się roztwór rozcieńczonym kwasem siarkowym aż do wystąpienia wyraźnej reakcji kwaśnej (Kongo) i do stwierdzenia braku reakcji na Ba⁺⁺ (H₂SO₄). Odsącza się od wydzielonego siarczanu baru i przesącz odparowuje do sucha na łaźni, dodając w ciągu odparowywania alkohol; jeszcze dwu-

krotnie odparowuje się do sucha po dodaniu 20 cm³ alkoholu. Następnie wytrąca się kwas siarkowy przez ostrożne dodawanie roztworu wodorotlenku barowego, aż zniknie reakcja na SO^{''}₄; przy tym nie należy stosować nadmiaru odczynnika. Roztwór po ponownym odsączeniu siarczanu barowego podparowuje się do krystalizacji. Wydziela się produkt surowy o p. t. 210 — 230°, zabarwiony brązowo. Produkt ten został poddany acetylowaniu sposobem, podanym przez Kudernatscha; otrzymany w ten sposób surowy produkt, przekrystalizowany z bezwodnego estru etylowego, topił się w 151 — 153° i nie wykazywał obniżki temperatury topnienia z domieszką acetylo-dwuoksypirydyny, otrzymanej z produktu, wytworzonego metodą Kudernatscha (stopienia 3-oksypirydyny z NaOH). Były to zatem produkty identyczne. Otrzymany acetylozwiązek, zmydlony przez gotowanie z wodą według Kudernatscha, prowadzi do otrzymania czystej 2,3-dwuoksypirydyny, identycznej z produktem, otrzymanym metodą Kudernatscha, o p. t. 248°. Roztwór wodny, zadany kroplą roztworu FeCl₃, barwi się na piękny kolor błękitny.

b) Z 2-amino-3-oksypirydyny. 2 g 2-amino-3-oksypirydyny rozpuszcza się w 10 cm³ wody i 2 cm³ H₂SO₄ (1,84) i zadaje w około 0° w kilku partiach stężonym roztworem wodnym 2 g Ba(NO₂)₂. Każde dodanie azotynu wywołuje podwyżkę temperatury i burzliwe wydzielanie się azotu; po ukończeniu reakcji produkt wlewa się do ok. 100 cm³ wrzącej wody i gotuje, aby usunąć ślady tlenku azotu. Następnie usuwa się kwas siarkowy przez dodanie roztworu Ba(OH)₂; gdy zniknie reakcja kwaśna (Kongo), doprowadza się jeszcze tylko tyle Ba(OH)₂, aby zniknęła reakcja na SO^{''}₄, unikając nadmiaru odczynnika. Ciecz po odsączeniu siarczanu barowego odparowuje się na łaźni wodnej do krystalizacji. Wydzielony w ten sposób związek jest barwy brązowej i topi się w 220 — 240°. Otrzymany z niego acetylozwiązek o p. t. 152 — 154° okazał się identyczny z analogicznym produktem pochodnym 2-oksypirydyny Kudernatscha. Również produkt zmydlenia o p. t. 246—247° był identyczny, z produktem otrzymanym dawniejszą metodą. Otrzymany tym sposobem produkt także wykazywał charakterystyczną reakcję barwną z FeCl₃.

2,3-Pirydo-2',4'-dwunitrobenzo-oksazyna (IV). 1 g 2-amino-3-oksypirydyny rozpuszcza się w 20 cm³ alkoholu, zlewa z roztworem 2 g chlorku pikrylu w 40 cm³ alkoholu i zadaje się roztworem 0,6 g NaOH, w 20 cm³ alkoholu; wydziela się brązowy osad; zebrany na sączku, przemywa się alkoholem i wodą, dla zupełnego oczyszczenia zawieszają się w rozcieńczonym kwasie siarkowym, odsąca i przemywa wodą; osad przyjmuje przy tym barwę jaskrawo czerwoną. Wysuszony produkt krystalizuje się z ksylolu. Otrzymuje się piękne czerwone igły o p. t. 223°. Przesącz po oddzieleniu surowego produktu odparowuje się na łaźni wodnej dla usunięcia alkoholu i podgęszczenia; w próbce podgęszczonej cieczy stwierdza

się Cl' przez dodatek AgNO_3 po zakwaszeniu kwasem azotowym; reszta, podgęszczona prawie do suchości, zadana kwasem siarkowym stężonym, wydziela obficie czerwono brunatne tlenki azotu, dowodzące obecności NO'_2 .

Analizy: ($\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_4$) 0,0960 g subst., 0,1710 g CO_2 , 0,0204 g H_2O (Liebig) 0,0191 g subst., 3,62 cm^3 N_2 (20°, 731 mm Hg). Znaleziono: 48,58% C, 2,26% H; 20,62% N. Obliczono: 48,18% C, 2,14% H, 20,44% N.

Lwów, w październiku 1936.

Katedra Chemii Ogólnej
na Wydz. Rol.-Las. Politechniki Lwowskiej.

Zusammenfassung.

Bei der Nitrierung von 3-Oxypyridin in konz. H_2SO_4 wurde ein Mononitroprodukt erhalten, das sich als 2-Nitro-3-oxypyridin erwies. Die daraus durch Reduktion erhältliche Aminoxyverbindung liess sich nämlich mit Pikrylchlorid zu einem 2,3-Pyridyl-2',4',-dinitrobenzo-oxazin kondensieren. Gleichzeitig entsteht aus dem erwähnten Amino-oxypyridin durch Diazotieren ein Dioxypyridin, das sich mit dem von Kudernatsch, durch Alkalischemelze von 3-Oxypyridin, erhaltenen Produkt als identisch erwies. Da Kudernatsch die Verschiedenheit seiner Verbindung vom 3,4-Dioxypyridin eindeutig festgelegt hat und andererseits die von uns erhaltene Verbindung Orthostruktur besitzen muss, so steht damit seine Struktur als 2-Amino-3-oxypyridin fest. Weiterhin wird aber auch die von Kudernatsch vermutete Struktur seiner Verbindung als 2,5-Dioxypyridin hinfällig; die Verbindung ist sicher ein 2,3-Dioxypyridin.

Durch Jodieren des 3-Oxypyridins erhielten wir ein Monojodoxy-pyridin; durch Erhitzen mit wäss. Ammoniak im Einschussrohr ging es in das oben erwähnte 2-Amino-3-oxypyridin über; es ist also ein 2-Jodo-3-oxypyridin.

PRZYPISY.

1) E. Płażek: Roczniki Chem. 2) C. 1931. II. 1960; P. F. 705113. 3) Seide, A 57, 1802, (1924); Konopnicki i E. Płażek, B. 60. 2045 (1927); E. Płażek i A. Marcinków, Roczniki Chem. 14, 326 (1934); E. Płażek, A. Marcinków, Ch. Stammer, Roczniki Chem. 15. 365 (1935); Z. Rodewald i E. Płażek, Roczniki Chem. 16. 1301 (1936); Kudernatsch, M. 18. 6113 (1897); Königs, Gertes, Sirot B 61. 1022 (1928). 4) Turpin, Chem. Soc. 714, 1890. 5) Kudernatsch, M. 18. 6113. (1897). 6) Journal pr. Ch. 19, 203 (1879); 23, 441 (1881); 27, 257 (1883). 7) Königs, Gertes, Sirot, B. 61, 1022 (1928). 8) Mazoński i Sucharda, Przemysł Chem. 18. 478 (1934).

O reakcji 1- i 2-nitronaftalenu oraz 1,5-dwunitronaftalenu z gliceryną i kwasem solnym.

Sur la réaction du 1- et du 2-nitronaphtalène ainsi que du 1,5-dinitronaphtalène avec la glycérine et l'acide chlorhydrique.

(Otrzymano 3.XI.1936).

W Rocznikach Chemii w bieżącym roku opublikowaliśmy wyniki naszych badań nad procesami zachodzącymi podczas ogrzewania nitrobenzenu z gliceryną i kwasem solnym w rurach zatopionych w temperaturze około 170°¹⁾. Obecnie przedstawiamy rezultaty analogicznych badań, prowadzonych na 1- i 2-nitronaftalenu oraz 1,5-dwunitronaftalenu.

Zgodnie z przewidywaniem okazało się, że przy ogrzewaniu 1-nitronaftalenu z gliceryną i kwasem solnym w rurze zatopionej w temperaturze 160 — 170°, powstaje chloro-4'-(nafto-1',2':2,3-pirydyna), 6-chloro- α -naftochinolina wzoru:

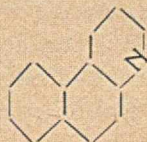
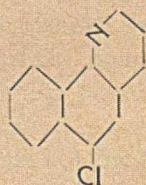
Skład i budowa związku została stwierdzona na podstawie oznaczenia ciężaru drobinowego i zawartości chloru oraz zidentyfikowania go z połączeniem, otrzymanym w syntezie Skraupa, prowadzonej na materiale 4-chloro-1-naftylaminie.

Drugiego produktu reakcji, a mianowicie analogicznej oksy-pochodnej, nie zdołaliśmy wyisobnić.

Prowadząc omawianą reakcję na 2-nitronaftalenu, otrzymaliśmy jako wyłączny jej produkt nafto-1',2':3,2-pirydynę (β -naftochinolinę) wzoru:

Przyczynę takiego biegu reakcji należy tłumaczyć brakiem zdolności przegrupowania chloru w wytworzonej naftyl-chlorohydroksylaminie w pozycję 3 oraz zdecydowaną tendencją tworzenia wyłącznie układów angularnych w procesach syntez Skraupa.

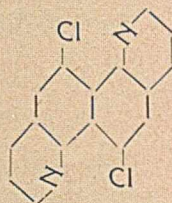
Najprawdopodobniej zatem powstawanie β -naftochinoliny zawdzięczać należy temu faktowi, że 2-nitronaftalen ulega pod wpływem gliceryny i kwasu solnego redukcji do β -naftylhydroksylaminy lub β -naftylaminy, która następnie kondensuje się z wytworzoną akroleiną na β -naftochinolinę. Stwierdzić się daje tu zatem fakt, że jeśli w omawianych syntezach występują trudności przegrupowania hydroksylaminowego, to



produktem reakcji będzie związek, jaki otrzymać można w biegu zwykłej syntezy Skraupa, prowadzonej na odpowiedniej aminie.

Celem stwierdzenia możliwości prowadzenia omawianych syntez na związkach, zawierających dwie grupy nitrowe w drobinie, poddano ogrzewaniu z gliceryną i kwasem solnym 1,5- i 1,8-dwunitronaftalen. Tylko w pierwszym przypadku, zatem przy użyciu 1,5-dwunitronaftalenu, udało nam się wyosobnić dający się zdefiniować produkt. Okazała się nim zgodnie z przewidywaniem, chloro-6'-chinolino-7',8':8,7-(chloro-6)-chinolina, 4,8-dwuchloro-1,5-naftodwuchinolina wzoru:

Związek posiada słabo zasadowy charakter. Sole jego w roztworach wodnych silnie się hydrolizują. Ciekawe jest, że omawiana substancja, tworząc sól, wiąże dwie drobinny kwasu siarkowego i azotowego, natomiast tylko jedną drobinę kwasu solnego.



CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Reakcja 1-nitronaftalenu z gliceryną i kwasem solnym.

25 g 1-nitronaftalenu, 60 g gliceryny i 100 g stężonego kwasu solnego ogrzewano w rurze zatopionej przez 20 godzin w temperaturze 160—170°. Zawartość rury odsączono od substancji węglistych; po czym te substancje roz tarto i wytrawiono partiami 200 cm³ 5%-ego kwasu solnego. Odsączony kwas solny połączono z pierwszym przesączem i otrzymaną ciecz rozcieńczono do objętości 800 cm³ wodą. Po odsączeniu od wydzielonych zanieczyszczeń zalkalizowano przesącz obliczoną ilością ługu i wyekstrahowano kilkakrotnie eterem. Po odpędzeniu eteru otrzymano 4,5 g krystalicznego produktu, który oczyszczono przez dwukrotną krystalizację z alkoholu z dodatkiem węgla odbarwiającego. Oznaczenie ciężaru drobinowego (221 zamiast 213,5) oraz chloru (16,68 zamiast 16,65) wskazywało, że ma się tu do czynienia z chloro-naftochinoliną. Związek wydziela się z alkoholu w postaci długich, białych igieł o p. t. 101°. Posiada słabo zasadowy charakter, dając z kwasami mineralnymi bardzo łatwo hydrolizujące się sole. Azotan chloronaftochinoliny charakteryzuje się trudną rozpuszczalnością w wodzie, pikrynian topi się w 240°.

Otrzymanie chloro-4-(nafto-1',2' : 2,3-pirydyny) metodą Skraupa z 4-chloro-1-naftylaminy.

4 g chloronaftylaminy, 4 g kwasu arsenowego, 8,6 g gliceryny i 8 g kwasu siarkowego ogrzewano przez 5 godzin w temperaturze 145°. Produkt reakcji zadano 50 cm³ wody, odsączono, a pozostałość wylugowano 100 cm³ 2%-ego kwasu siarkowego. Po przesączeniu oba przesącze

połączono, zalkalizowano ługiem i wyciągnięto eterem. Pozostałość po odpędzeniu eterem rozpuszczono w alkoholu i zadano 2 cm³ 35%-ego kwasu azotowego. Wykryształizowany azotan rozłożono amoniakiem i wydzieloną zasadę ponownie oczyszczono przez azotan. Wolna zasada posiada p. t. 101° i wykazuje identyczne własności z zasadą, otrzymaną z 1-nitronaftalenu.

Reakcja 2-nitronaftalenu z gliceryną i kwasem solnym.

5 g 2-nitronaftalenu grzano przez 8 godzin z 12 g gliceryny i 20 g stężonego kwasu solnego w temperaturze 160—170° w zatopionej rurze. Produkt reakcji przeniesiono do rozdzielacza i wytrząsnęto dwa razy z 200 cm³ benzenu. Z połączonych ekstraktów benzenowych zregenerowano z powrotem 1,4 g 2-nitronaftalenu, zaś roztwór kwaśny odsączono od ciał węglistych, zalkalizowano i ponownie wytrząsnęto dwa razy z 200 cm³ benzenu. Połączone ekstrakty benzenowe wygotowano z 2 g węgla kostnego, odsączono i odpędzono benzen na łaźni wodnej. Mazią pozostałość wygotowano z lekką benzyną (45—50°); roztwór benzynowy odbarwiono węglem i podgęszczono. W tych warunkach wykryształizowała z roztworu czysta β-naftochinolina w perłowych blaszkach o p. t. 93°. Otrzymano 1,8 g czystego preparatu, co odpowiada 50-owej wydajności. Porównana z syntetycznie otrzymaną z 2-naftylaminy, wykazała zupełną identyczność.

26,4 mgr. subst. 1,92 cm³ azotu (21° i 741 mm Hg). C₁₁H₉N. Obliczono: 7,82% N₂; znaleziono; 7,99% N₂.

Reakcja 1,5-dwunitronaftalenu z gliceryną i kwasem solnym.

W dwu rurach grzano po 7,5 g nitrozwiązku, 36 g gliceryny i 60 g stężonego kwasu solnego przez 24 godziny w temperaturze 160—170°. Produkt reakcji rozcieńczono 150 cm³ wody, odsączono od ciał zwęglonych, które wygotowano z 2n HCl. Połączone przesącze barwy ciemnoczerwonej zalkalizowano; wydzielony ciemny osad odsączono przez fałdowany sączek, odmyto dobrze wodą, wysuszono i wyekstrahowano benzenem. Z podgęszzonego roztworu benzenowego wypadają igielki barwy złotej. Przekryształizowane z ksylenu z dodatkiem węgla kostnego, wykazują punkt topliwości 269—271° z częściowym rozkładem. Otrzymano 3 g produktu, co stanowi około 20% wydajności.

4,8-dwuchloro-1,5-naftodwuchinolina jest nierozpuszczalna w niżej wrzących rozpuszczalnikach, jak eter, lekka benzyna, chloroform; trudno rozpuszczalna w alkoholu i benzenie. Daje się krystalizować z ksylenu. Wykazuje słaby charakter zasadowy; sole jej łatwo się hydrolizują.

36,7 mg subst. 3,19 cm³ azotu (18° i 735 mm Hg). Obliczono dla C₁₆H₈N₂Cl₂ 9,37% N; znaleziono: 9,5% N; 24,8 mg subst. 3,3156 g roztworu AgNO₃, którego 1 g ~ 0,0017555 g Cl. Obliczono dla C₁₆H₈N₂Cl₂: 23,71% Cl; znaleziono; 23 42% Cl.

Chlorowodorek krystalizuje się z 2n HCl, zadanego równą objętością alkoholu, w złoto-żółtych igłach; jest on dość łatwo rozpuszczalny w 2n HCl, trudno w 50%-owym alkoholu. Sól ta łatwo hydrolizuje się w wodzie gorącej.

41,1 mg subst. 1,8177 g roztworu NaOH, którego 1 g \sim 0,002503 g HCl. Obliczono dla $C_{16}H_8N_2Cl_2 \cdot HCl$: 10,83 % HCl; znaleziono: 11,09 % HCl.

Azotan krystalizuje się w 2n HNO_3 w spłaszczonych igłach barwy pomarańczowo-żółtej; jest trudno rozpuszczalny w 2n HNO_3 na zimno, bardzo trudno rozpuszczalny w alkoholu.

36,4 mg subst. 2,4370 g roztworu NaOH, którego 1 g \sim 0,004519 g HNO_3 . Obliczono: dla $C_{16}H_8N_2Cl_2 \cdot 2HNO_3$: 29,98% HNO_3 ; znaleziono: 29,67% HNO_3 .

Siarczan wydziela się z 2n H_2SO_4 w postaci krystalicznych ziarn barwy złotej; jest trudno rozpuszczalny na zimno w 2n H_2SO_4 ; łatwo hydrolizuje się w wodzie nawet na zimno.

51 mg subst. 5,8641 g roztworu NaOH, którego 1 g \sim 0,003461 g H_2SO_4 . Obliczono: dla $C_{16}H_8N_2Cl_2 \cdot 2 H_2SO_4$: 39,61% H_2SO_4 ; znaleziono: 39,8% H_2SO_4 .

Instytut Chemii Organicznej
Politechniki Lwowskiej

Zusammenfassung.

Es wurden 1- und 2-Nitronaphtalin und 1,5-Dinitronaphtalin mit Glycerin und Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 170° erhitzt.

Im ersten Falle haben wir dabei 6-Chlor- α -naphtochinolin erhalten, eine Verbindung, die aus Alkohol in langen, weissen Nadeln vom Schmp. 101° kristallisiert. Zwecks Identifizierung wurde diese Base auch aus 4-Chlor-1-naphtylamin durch die Skraupsche Synthese dargestellt.

Im zweiten Falle, wo 2-Nitronaphtalin als Ausgangsmaterial benutzt wurde, haben wir nur β -Naphtochinolin erhalten. Die Ursache dieses Reaktionsverlaufes liegt darin, dass das durch Reduktion gebildete 2-Naphtyl-chlorhydroxylamin keine Neigung zur Umlagerung aufwies. Es wird dagegen weiter zum 2-Naphtylamin reduziert, welches mit Acrolein das β -Naphtochinolin bildet.

Beim Erwärmen von 1,5-Dinitronaphtalin mit Glycerin und Salzsäure entsteht Chlor-6'-chinolino-7',8':8,7-(chlor-6-)-chinolin, Dichlor-1,5-naphtodichinolin. Diese schwache Base kristallisiert aus Benzol bzw. Xylol in goldgelben Nadeln, welche unter teilweiser Zersetzung bei 269-271° schmelzen

Institut f. Organische Chemie
der Technischen Hochschule, Lwów.

PRZYPISY

- 1). T. Mazoniński i E. Sucharda, Roczniki Chem., 16, 146, (1936).

O reakcji 5-, 6-, 7-, i 8-nitrochinolin z gliceryną i kwasem solnym.

Sur la réaction des 5-, 6-, 7-, et 8-nitroquinoléines avec la glycerine et l'acide chlorhydrique.

(Otrzymano 3.XI.1936).

Z uwagi na opracowywaną w naszej pracowni metodę otrzymywania pochodnych chinoliny wprost z nitrowiązków aromatycznych w reakcji z gliceryną i kwasem solnym, jako czynnikiem kondensującym¹⁾, ciekawym było stwierdzenie, czy postępowanie to da się przenieść na nitrowiązki szeregu heterocyklowego, n. p. na nitrochinoliny. Badania nasze przeprowadziliśmy na czterech nitrochinolinach, posiadających grupę nitrową w pierścieniu benzenowym.

W pracach poprzednich, dotyczących biegu omawianej reakcji na nitrobenzenie oraz 1- i 2-nitronaftalenie, podaliśmy wyjaśnienie jej mechanizmu, przy czym dały się stwierdzić następujące fakty:

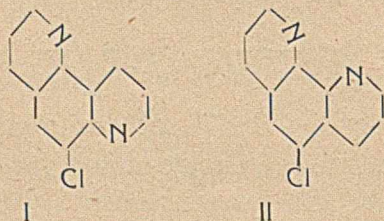
1. W przypadku wolnej pozycji *para* i *orto* do grupy nitrowej następuje przy tworzeniu się układu chinolinowego podstawienie chloru w tych pozycjach z powstawaniem jedno- i dwuchloropochodnych, przy czym na podstawie wzajemnego stosunku ilościowego tych połączeń, należy stwierdzić, że pozycja *para* jest szczególnie uprzywilejowana.

2. W przypadku, gdy wolną jest tylko pozycja *orto*, a położenie grupy nitrowej jest tego rodzaju, że wytworzona w procesie redukcji pochodna hydroksylaminowa nie jest zdolna do normalnego przegrupowania się w tę wolną pozycję *orto*, synteza przebiega w kierunku wytworzenia się nieschlorowanego układu chinolinowego. Naprzykład, z 2-nitronaftalenu dochodzi się w tych warunkach wyłącznie do wolnej β -nftochinoliny.

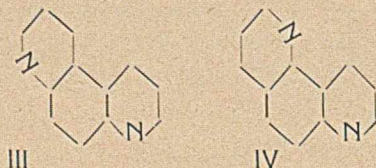
3. Obok chloropochodnych powstają przy prowadzeniu omawianych reakcji także nieznaczne ilości jednooksyPOCHODNYCH chinoliny, posiadających grupę wodorotlenową w pozycji *para* albo *orto* do pierwotnej grupy nitrowej użytego do syntezy połączenia nitrowego.

Gdyśmy stosowali w naszych badaniach wspomniane nitrochinoliny, można było w pełnej analogii do zachowania się 1- i 2-nitronaftalenu przewidzieć, że tylko 5- i 8-nitrochinoliny dadzą schlorowane fenantroliny, a natomiast 6- i 7-nitrochinoliny, wobec niezdolności do przegrupowań powstających połączeń hydroksylaminowych, przereagują w kierunku wytworzenia się wolnych fenantrolin.

Przeprowadzone doświadczenia potwierdziły słuszność naszych przewidywań. Z 5- i 8-nitrochinolin otrzymaliśmy jako główne produkty reakcji 10-chloro-*m*-fenantrolinę i 5-chloro- α -fenantrolinę o budowie:



Natomiast synteza, przeprowadzona na 6- i 7-nitrochinolinach, dała wolną pseudo- i *m*-fenantrolinę o budowie:



Konstytucja związku I została udowodnioną z całą pewnością na drodze zidentyfikowania z połączeniem, otrzymanym w syntezie Skraupa, przeprowadzonej na 5-amino-8-chlorochinolinie.

Budowa związku II nie budziła już wątpliwości. We własnościach wykazuje on zupełne podobieństwo do swej substancji macierzystej, t. j. α -fenantroliny, z jej tak wyjątkowo charakterystycznym zachowaniem się w stosunku do soli najrozmaitszych metali²⁾.

Pseudo- i *m*-fenantrolina (III i IV) zostały zidentyfikowane na podstawie porównania z preparatami, syntetycznie otrzymanymi drogą zwykłej syntezy Skraupa.

Odnosnie do wydajności omawianych reakcji należy stwierdzić, że są one dość zadawalniające; chlorofenantroliny (I i II) tworzą się z wydajnością około 35%, zaś wolne fenantroliny (III i IV) z wydajnością około 45%.

‡ CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Otrzymywanie 10-chloro-m-fenantroliny, (chloro-8'-chinolino-5'.6': 2.3-pirydyny) z 5 nitrochinoliny.

15 g 5-nitrochinoliny grzano w rurze zatopionej z 60 g kwasu solnego (1,19) i 36 g gliceryny w 165° przez 24 godziny. Produkt reakcji w postaci smolistego węgla i ciemnego płynu przeniesiono do 1 litra wody, zagotowano i pozostawiono w spokoju. Po 24 godzinach odsączono od węgla i smolistych zanieczyszczeń, przemyto na sączku 100 cm³ 2n HCl, a połączone przesącze zadano stężonym roztworem ługu do reakcji wyraźnie alkalicznej. Natychmiast wydziela się smoła, łatwo odstająca od ścian zlewki i dająca się zebrać, jako ciemna, plastyczna masa.

Mętny płyn z nad smoły zlano do rozdzielacza i poddano dwukrotnemu wytrząsaniu 500 cm³ benzenu. Odmytą od alkaliów smołę przeniesiono do kolby okrągło-dennej i po zalaniu poprzednio otrzymanymi ekstraktami benzenowymi poddano ciecz destylacji celem odpędzenia wody. Gdy destylat począł iść klarowny, założono chłodnicę zwrotną i gotowano, aż smoła przekształciła się w sypką substancję smolistą. Po odsączeniu jej przesącz barwy ciemno-czerwonej zagęszczono do objętości 100 [cm³ i po ponownym odsączeniu od wydzielonych zanieczyszczeń odpędzono benzen całkowicie na łaźni wodnej. Pozostałość rozpuszczono na gorąco w 100 cm³ 96⁰/₀-wego alkoholu, odsączono od zanieczyszczeń i zadano, mieszając, roztworem 6 cm³ kwasu azotowego (1,4) w 50 cm³ alkoholu. Odsączony po 24 godzinach, trudno rozpuszczalny w alkoholu azotan chloro-fenantroliny rozpuszczono w 200 cm³ wrzącej wody, zakwaszonej 10 cm³ 2 n H₂SO₄. Gorący roztwór zadano małym nadmiarem stężonego roztworu dwuchromianu potasu i wydzielony na zimno krystaliczny dwuchromian zasady odsączono. Sól tę przekrystalizowano z większych ilości wody, zakwaszonej rozcieńczonym H₂SO₄, i rozłożono w kwaśnym roztworze stężonym amoniakiem. Wydzielony zrazu żółtawo-brunatny olej skrzepł szybko. Skrzepniętą zasadę przemyto wodą i przekrystalizowano dwukrotnie z rozcieńczonego alkoholu z dodatkiem węgla odbarwiającego. Wydajność 36,3%.

10-chloro-*m*-fenantrolina przedstawia białe, spilśnione igły o punkcie topliwości 124,5°. Krystalizuje się bez wody, jest łatwo rozpuszczalna w benzenie, alkoholu, chloroformie; trudno w eterze, benzynie, bardzo trudno w wodzie.

29 mg subst. 3,57 cm³ azotu (725 mm Hg i 19°). Obliczono: dla C₁₂H₇ N₂Cl 13,06% N₂; znaleziono: 13% N₂.

33,9 mg subst. 3,2231 g roztworu AgNO₃, którego 1 g odpowiada 0,0017555 g Cl. Obliczono: dla C₁₂H₇N₂Cl 16,53% Cl; znaleziono: 16,51% Cl₂.

Azotan krystalizuje się w igłach o blado-zielonawym odcieniu; topnieje w 197° z rozkładem. Rozpuszcza się łatwo w wodzie, trudno w alkoholu. Suszony na powietrzu, a potem w eksikatorze nad kwasem siarkowym, nie traci na wadze.

38,3 mg subst. 1,9601 g roztworu NaOH, którego 1 g ~ 0,004519 g HNO₃. Obliczono: dla C₁₂H₇N₂Cl · HNO₃ 23,06% HNO₃; znaleziono: 23,10% HNO₃.

Chlorowodorek krystalizuje się w białych igłach o p. t. 239° z rozkładem; jest łatwo rozpuszczalny w wodzie, trudniej w alkoholu.

39,3 mg subst. 2,2489 g roztworu NaOH, którego 1 g ~ 0,002503 g HCl. Obliczono: dla C₁₂H₇N₂Cl · HCl 14,52% HCl; znaleziono: 14,3% HCl.

Pikrynian, powoli krystalizowany z większych ilości alkoholu, przedstawia grube żółte kryształy o p. t. 229° (z rozkładem); jest trudno rozpuszczalny w większości rozpuszczalników organicznych.

28,0 mg subst. 1,2953 g roztworu AgNO₃, którego 1 g ~ 0,0017555 g Cl. Obliczono: dla C₁₂H₇N₂Cl · C₆H₃O₇N₃ 7,99% Cl; znaleziono: 7,85% Cl.

Dwuchromian krystalizuje się w złotych igłach o p. t. 175 — 177° z rozkładem; jest bardzo trudno rozpuszczalny w zimnej, łatwiej w gorącej wodzie. Wykonane oznaczenia Cr nie pozwoliły na ustalenie jego wzoru.

Otrzymanie 10-chloro-m-fenantroliny z 5-amino-8-chlorochinoliny:

4,5 g 5-amino-8-chlorochinoliny ogrzano z 4,5 g kwasu arsenowego, 13,5 g gliceryny i 11,5 g H₂SO₄ do zawiązania się reakcji, a potem przez 3 godziny na łaźni olejowej w temperaturze 150°. Produkt reakcji wiano do 300 cm³ wody, ogrzano do wrzenia i pozostawiono w spokoju. Dalszy tok przeróbki był zupełnie taki sam, jak to poprzednio opisano. Otrzymano 1,4 g czystego związku, co stanowi 27% wydajności. Otrzymany związek topi się w 124,5°; mieszanina jego w stosunku 1:1 z poprzednio otrzymanym nie wykazuje żadnej depresji. Z porównania innych własności wynika niewątpliwie, że są to te same związki.

Otrzymywanie 5-chloro-α-fenantroliny (chloro-5'-chinolino-7'.8'.2.3-pirydyny) z 8-nitrochinoliny.

15 g 8-nitrochinoliny, otrzymanej z o-nitroaniliny metodą Skraupa, grzano w rurze zatopionej z 60 g HCl, 36 g gliceryny w 165°, przez 24 godziny. Produkt reakcji, zresztą bardzo podobny do otrzymanego z 5-nitrochinoliny, poddano zupełnie analogicznej przeróbce, jak przy 5-nitrochinolinie, z tą różnicą, że po odpędzeniu benzenu na łaźni wodnej, pozostałość rozpuszczono w 300 cm³ alkoholu, przesączono na gorąco od zanieczyszczeń i strącono na gorąco stężonym roztworem kwasu pikrynowego trudno rozpuszczalny pikrynian, który przy gotowaniu cieczy z chłodnicą zwrotną przechodzi zwolna z formy bezkształtnej w krystaliczną. Odsączony na zimno pikrynian przeniesiony do kolby okrągłodennej, zalano 300 cm³ benzenu oraz nadmiarem 20%-go HCl i gotowano pod chłodnicą. W tych warunkach pikrynian przechodzi w chlorowodorek zasady, zaś kwas pikrynowy rozpuszcza się w benzenie. Po całkowitym rozłożeniu pikrynianu odlano warstwę benzenową, a pozostałość wytrząsano w rozdzielaczu dwukrotnie ze 100 cm³ benzenu. Roztwór chlorowodoru rozcieńczono wodą, aby zmniejszyć stężenie kwasu, dodano 1 g węgla kostnego i po pół godzinnym gotowaniu pod chłodnicą odsączono. Przesącz barwy czerwonej zadano stężonym amoniakiem, przy czym wydziela się olej, który po pewnym czasie krzepnie. Krystaliczny skrzep po odsączeniu i osuszeniu w eksikatorze nad H₂SO₄ przekrystalizowano dwa razy z chloroformu. Otrzymane ładne, lśniące igły bardzo szybko matowieją, tracąc krystalizacyjny chloroform. Uwolnione przez łagodne ogrzanie od chloroformu, topią się w 123°. Substancja rozpuszcza się bardzo łatwo w chloroformie, benzenie, alkoholu; trudno w eterze, ligroinie; bardzo

trudno w wodzie. Z wyjątkiem chloroformu wykazuje ona oporność do krystalizacji z innych rozpuszczalników organicznych. Wydajność reakcji wynosi 32% ilości teoretycznej. Z solami żelazowymi jej kwaśne roztwory dają najpierw krwisto-czerwone zabarwienie, a potem tej samej barwy osad mikrokryształiczny, trudno rozpuszczalny. Z CuCl_2 w roztworze kwasu solnego daje b. trudno rozpuszczalny zielono-biały osad; z CuSO_4 i $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ zielone, krystaliczne osady, w wodzie trudno rozpuszczalne na zimno, łatwiej na gorąco. Z azotanem cynku i tworzy biały, krystaliczny osad, łatwo rozpuszczalny na gorąco, trudniej na zimno.

21,8 mg subst. 2,64 cm^3 azotu (19° i 732 mm Hg). Obliczono: dla $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{Cl}$ 13,06% Cl; znaleziono: 13,21% N_2 .

21,6 mg subst. 2,0270 g roztworu AgNO_3 , którego 1 g ~ 0,0017555 g Cl. Obliczono: dla $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{Cl}$ 16,53% Cl; znaleziono: 16,47% Cl.

Chlorowodorek otrzymuje się przez odparowanie roztworu zasady w kwasie solnym do sucha na łaźni wodnej i przekrystalizowanie z alkoholu. Przedstawia on drobno-kryształiczną, piaszczystą substancję o p. t. 266° bardzo łatwo rozpuszczalną w wodzie, trudniej w alkoholu.

33,5 mg subst. 1,9136 g roztworu NaOH , którego 1 g ~ 0,002503 g HCl. Obliczono: dla $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{Cl}$. HCl 14,52% HCl; znaleziono: 14,34% HCl.

Pikrynian przedstawia drobne złoto-żółte igielki, trudno rozpuszczalne w większości rozpuszczalników organicznych. Topnieje w 215 — 216° z rozkładem.

23,9 mg subst. 1,0896 g roztworu AgNO_3 , którego 1 g ~ 0,0017555 g Cl. Obliczono: dla $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ 7,99% Cl; znaleziono: 7,95% Cl.

Dwuchromian powstaje po zadaniu kwaśnych roztworów zasady na zimno dwuchromianem potasu. Przedstawia mikroskopijne, żółte igielki, które w 60° zaczynają się rozkładać. Próby ilościowego oznaczenia chromu nie pozwoliły na określenie wzoru.

Otrzymywanie pseudo-fenantroliny (chinolino-6'.5':2.3-pirydyny) z 6-nitrochinoliny.

15 g *p*-nitrochinoliny grzano z 36 g gliceryny i 60 g HCl przez 24 godziny do temperatury 165°. Produkt reakcji przerabiano w sposób analogiczny, jak poprzednio, z tym, że po odpędzeniu benzenu pozostała krystaliczną pseudo-fenantrolinę, nad spodziewanie czystą, krystalizowano z wody. Otrzymano 46,3% wydajności czystego produktu o p. t. 169°. Pikrynian: p. t. 251°. Próby identyfikacji z syntetyczną pseudo-fenantroliną wypadły zupełnie pomyślnie.

Otrzymywanie *m*-fenantroliny (chinolino-5'.6':2.3-pirydyny) z 7-nitrochinoliny.

W warunkach, określonych przy 6-nitrochinolinie, poddano reakcji 15 g, troskliwie oczyszczonej od *m*-fenantroliny, 7-nitrochinoliny, otrzy-

manej metodą Skraupa z *m*-nitroaniliny. Sposób przeróbki był zupełnie podobny do sposobu przeróbki innych nitrochinolin z tą różnicą, że po odpędzeniu benzenu pozostałą smołę barwy brunatnej wygotowywano ligroiną (frakcja 70—80°). Połączone wyciągi podgęszczano, a wykryształizowaną bardzo ładną i czystą *m*-fenantrolinę odsączono. Punkt topliwości: 78°. Pikrynian: żółte igły o p. t. 239—240°. Preparat, porównany z syntetyczną *m*-fenantroliną, wykazał z nią zupełną identyczność. Wydajność: 39,6%.

Instytut Chemii Organicznej
Politechniki Lwowskiej

Z u s a m m e n f a s s u n g.

Im Zusammenhang mit den ausgearbeiteten Verfahren zur direkten Darstellung von 6- und 8-Chlorchinolin aus Nitrobenzol, wurde es versucht, ob diese Reaktion auch für die Nitroderivate des Chinolins gilt. Zu diesem Zwecke wurden 5-, 6-, 7- und 8-Nitrochinolin mit Glycerin und Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 165° erhitzt.

5- und 8-Nitrochinolin ergaben dabei 10-Chlor-*m*-phenantrolin bzw. 5-Chlor- α -phenantrolin. Bei 6- und 7-Nitrochinolin bildete sich freies Pseudophenantrolin bzw. *m*-Phenantrolin. Die Ursache dieser Verschiedenheit des Reaktionsverlaufs liegt darin, dass die aus 5- und 8-Nitrochinoline durch Reduktion gebildeten Chinolin-chlorhydroxylamine sich leicht zu *p*-Chlorchinolin-hydroxylaminen umlagern, welche mit Akrolein Chlorphenantroline bilden. Dagegen zeigen die aus 6- und 7-Nitrochinolin entstandenen Chinolin-chlorhydroxylamine keine Neigung zur Umlagerung und infolgedessen reduzieren sie sich weiter zur 6- und 7-Aminochinolinen, welche mit Akrolein die entsprechenden freien Phenantroline liefern.

10-Chlor-*m*-phenantrolin kristallisiert aus verdünntem Alkohol in weissen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 124,5°.

5-Chlor- α -phenantrolin kristallisiert aus Chloroform in weissen, glänzenden Nadeln die einen gewissen Gehalt an Chloroform aufweisen, welches sie sehr leicht verlieren und dann bei 123° schmelzen.

Institut d. Organischen Chemie
der Technischen Hochschule, Lwów.

P R Z Y P I S Y.

1) T. Mazonowski i E. Sucharda, Roczniki Chem. 16, 146 (1936) oraz dalsze dwie publikacje w tym roczniku; 2) F. Blau, Mont. Heft. 19, 666 (1898).

O reakcji *o*- i *p*-nitrotoluenu i *o*-nitrofenolu z gliceryną i kwasem solnym.

Sur la réaction du *o*- et du *p*-nitrotoluène ainsi que du *o*-nitro-phénol avec la glycérine et l'acide chlorhydrique.

(Otrzymano 3.XI.1936).

W jednej z prac, ogłoszonych w bieżącym roku w Rocznikach Chemii¹⁾, stwierdziliśmy, że przez ogrzewanie nitrobenzenu z gliceryną i kwasem solnym w temperaturze 170—180° powstaje jako główny produkt reakcji 6-chlorochinolina obok 8-chlorochinoliny i 6,8-dwuchlorochinoliny oraz 6-oksychinolina obok małych ilości 8-oksychinoliny. Dla wyjaśnienia mechanizmu reakcji tworzenia się tych związków należało przyjąć pośrednie powstawanie z nitrobenzenu fenylochlorohydroksylaminy albo samej fenylohydroksylaminy, przegrupowujących się w chlorohydroksylaminy albo aminofenole, które następnie przereagowały z akroleiną z wytworzeniem się odpowiednich pochodnych chinoliny.

W dalszym rozwinięciu tego zagadnienia postanowiliśmy przeprowadzić omawianą reakcję na takich pochodnych nitrobenzenu, któreby miały zajętą pozycję *para* lub *orto* w odniesieniu do grupy nitrowej. Interesującym wydawało nam się stwierdzenie, jaki bieg będzie miała reakcja w warunkach tego częściowego utrudnienia możliwości przegrupowania tworzących się pośrednio w toku zachodzącej reakcji układów hydroksyloaminowych. Do badań naszych użyliśmy *o*- i *p*-nitrotoluenu oraz *o*-nitrofenolu.

o-Nitrotoluen, poddany omawianej reakcji, dał jako główny jej produkt 6-chloro-8-metylochinolinę, co staje się zrozumiałym wobec zdecydowanej tendencji przegrupowania się wytworzonej *o*-metylo-fenylochlorohydroksyloaminy na 2-metylo-4-chloro-fenylohydroksyloaminę, która, kondensując się dalej z akroleiną, dawała 6-chloro-8-metylochinolinę.

p-Nitrotoluen dał wobec możliwości przegrupowywania się wytworzonej *p*-metylo-fenylochlorohydroksyloaminy na 2-chloro-4-metylo-fenylohydroksyloaminę, jako główny produkt omawianej reakcji 6-metylo-8-chlorochinolinę. Obok tego związku powstawała tu także sama 6-metylochinolina, jako produkt kondensacji *p*-metylo-fenylohydroksyloaminy lub wprost *p*-toluidyny z akroleiną.

Przy użyciu *o*-nitrofenolu produktami reakcji były dwa ciała, mianowicie 6-chloro-8-oksychinolina i sama 8-oksychinolina z nieznaczną przewagą związku pierwszego. Z faktu tworzenia się pokażniejszych

ilości 8-oksychinoliny należałoby wnosić, że obecność grupy wodorotlenowej w pozycji *orto* do grupy nitrowej w pierwotnym nitrofenolu ułatwia redukcję tej drugiej na grupę aminową.

Na wysnuwanie ogólniejszych wniosków, dotyczących biegu omawianej tu reakcji, pozwala już w pewnym stopniu dotychczasowy materiał doświadczalny.

W pierwszym rzędzie należy stwierdzić, że reakcja ta ma charakter ogólny, ponieważ można ją prowadzić nie tylko na nitropochodnych benzenu, ale także na odpowiednich nitropochodnych naftalenu, a nawet chinoliny. W razie użycia jako materiałów wyjściowych związków nitrowych, posiadających wolną w odniesieniu do grupy nitrowej pozycję *para* lub *orto*, przebiegać będzie synteza ta z wytwarzaniem się 6- względnie 8-chloropochodnych chinoliny. W przypadku jakichkolwiek utrudnień w przegrupowaniu atomu chloru w pozycję *para* lub *orto* w powstającej pochodnej arylochlorohydroksyloaminowej, nastąpi wytworzenie się także nieschlorowanej pochodnej chinoliny, zatem wytworzenie się połączenia, które by powstało w zwykłej syntezie Skraupa, prowadzonej na odpowiedniej aminie.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Reakcja o-nitrotoluenu z gliceryną i kwasem solnym.

30 g *o*-nitrotoluenu, 72 g gliceryny i 120 g kwasu solnego stężonego ogrzewano w rurze zatopionej przez 8 godzin w temperaturze 160 — 170°. Zawartość rury przeniesiono do kolby i odpędzono z parą wodną nieprzereagowany *o*-nitrotoluen (11,3 g). Pozostały w kolbie płyn odsączono od substancji węglistych, przesącz zalkalizowano ługiem sodowym i poddano go destylacji z parą wodną. Przedestyłowany olej (14,5 g) oddzielono od wody i po rozpuszczeniu na gorąco w rozcieńczonym kwasie solnym pozostawiono płyn do krystalizacji. Wykrystalizowany chlorowodorek 6-chloro-8-metylochinoliny oczyszczono przez ponowną krystalizację z kwasu solnego, po czym w roztworze wodnym rozłożyło ługiem sodowym. Skrzepnięty po ostygnięciu cieczy olej (7,5 g) rozdrobniono, przemyto wodą i wysuszono na powietrzu.

35,2 mg subst., 2,41 cm³ azotu (728 mm Hg i 16°). Obliczono dla C₁₀H₈NCl: 7,88% N; Znalezione: 7,54% N.

6-Chloro-8-metylochinolina krystalizuje się z eteru naftowego w postaci białych igieł o p. t. 65,5°. W wodzie gorącej rozpuszcza się bardzo trudno, w pospolicie stosowanych rozpuszczalnikach organicznych rozpuszcza się tak łatwo, że nie daje się z nich przekrystalizować. Związek wykazuje charakterystyczną woń chlorowcopochodnych.

Reakcja p-nitrotoluenu z gliceryną i kwasem solnym.

9,5 g *p*-nitrotoluenu, 24 g gliceryny i 40 g stężonego kwasu solnego ogrzewano w rurze zatopionej w 160—170° przez 3 godziny. Zawartość rury poddano destylacji z parą wodną, celem oddzielenia nieprzereagowanego nitrotoluenu (4 g). Ciecz, pozostała w kolbie, odsączono od substancji węglistych, po czym przesącz zalkalizowano 50 g ługu sodowego i poddano destylacji z parą wodną. Z przedestylowanego oleju (3,7 g) krystalizuje się po dłuższym ziębieniu część 6-metylo-8-chlorochinoliny (1,2 g). Z przesącza po niej oddestylowano pod zwykłym ciśnieniem frakcję do 265°. Frakcja ta w głównej swej masie okazała się 6-metylochinolimą, którą zidentyfikowano na podstawie p. t. pikrynianiu (229°). Z pozostałości po destylacji wyosobniono dalszą część metylochlorochinoliny przez zadanie obliczoną ilością rozcieńczonego kwasu azotowego, odparowanie na łaźni wodnej do sucha i przekrystalizowanie azotanu z małej ilości alkoholu. Oczyszczony w ten sposób azotan rozłożono w roztworze wodnym ługiem sodowym, otrzymując wolną 6-metylo-8-chlorochinolimą, którą przekrystalizowano z eteru naftowego. Krystalizuje się ona w bezbarwnych pryzmach o p. t. 62,5°. Związek rozpuszcza się bardzo trudno w wodzie, natomiast niezwykle łatwo w pospolicie używanych rozczynnikach organicznych; wonią przypomina chinolimą. Azotan 6-metylo-8-chlorochinoliny wykazuje w roztworach wodnych niebieską fluorescencję. Pikrynian zasady topi się w 213°.

Dla stwierdzenia budowy otrzymano związek ten metodą Skraupa z *m*-chloro-*p*-toluidyny, stosując kwas arsenowy jako czynnik utleniający. Porównanie punktów topliwości obu wolnych zasad oraz ich pikrynianów wykazało, że ma się tu do czynienia z identycznymi związkami.

Celem zorientowania się we wzajemnym stosunku tworzącej się w reakcji 6-metylo-8-chlorochinoliny i 6-metylochinoliny oznaczono w surowym oleistym produkcie reakcji chlor.

21,9 mg subst., 1,8400 g roztworu AgNO₃, którego 1 g ~ 0,001745 g Cl. Obliczono: dla C₁₀H₈NCl: 20,94% Cl; znaleziono: 14,6% Cl; z analizy, po przeliczeniu wynika, że surowy produkt jest mieszaniną o składzie 68,7% metylochlorochinoliny i 31,3% metylochinoliny.

Reakcja o-nitrofenolu z gliceryną i kwasem solnym.

15 g *o*-nitrofenolu, 36 g gliceryny i 60 g stężonego kwasu solnego ogrzewano w rurze zatopionej przez 8 godzin w temperaturze 175°. Zawartość rury poddano destylacji z parą wodną celem oddzielenia nieprzereagowanego nitrofenolu (8,5 g). Pozostałość w kolbie odsączono od wytworzonego w czasie reakcji węgla, a przesącz zalkalizowano ługiem sodowym. Następnie roztwór zakwaszono słabo kwasem octowym i poddano destylacji z parą wodną. Przedestylowany biały produkt reakcji od-

sączono, a przesącz po nim zakwaszono kwasem solnym; podparowano do małej objętości, lekko zalkalizowano i w końcu zakwaszono słabo kwasem octowym. Wydzieloną dalszą część produktu odsączono i połączono z pierwszą jego częścią. Ogółem otrzymano 4,6 g substancji, która po bliższym zbadaniu okazała się mieszaniną 6-chloro-8-oksychinoliny i 8-oksychinoliny.

Celem określenia wzajemnego stosunku ilościowego obu związków, oznaczono zawartość chloru w stopionym materiale. Wynosiła ona 10,83%, co przy uwzględnieniu 19,93% zawartości chloru w chlorooksychinolinie, daje po przeliczeniu 54,34% zawartości tego związku w surowym produkcie. Reszta t. j. 45,66% przypada na samą oksychinolinę.

Rozdział obu związków napotyka na poważne trudności z powodu ich bardzo zbliżonych własności fizycznych i chemicznych. Dla rozdziału tego wykorzystano większą lotność 8-oksychinoliny podczas destylacji bezpośredniej i destylacji z parą wodną, nadto większą rozpuszczalność tego związku w wodzie i alkoholu rozcieńczonym, oraz 95%-wym. Wykorzystując te różnice, ostatecznie udało się rozdzielić surowy produkt reakcji na partię bogatą w 8-oksychinolinę i partię bogatą w 6-chloro-8-oksychinolinę.

Z pierwszej partii przez krystalizację z wody uzyskano czystą 8-oksychinolinę o p. t. 75°, z drugiej zaś przez krystalizację z alkoholu otrzymano czystą 6-chloro-8-oksychinolinę, topiącą się ostro w 124°. W preparacie tym oznaczono chlor metodą centigramową.

0,0227 g subst., 2,6194 g roztworu AgNO_3 , którego 1 g \sim 0,001745 g chloru. Obliczono: dla $\text{C}_9\text{H}_6\text{ONCl}$: 19,93% Cl; znaleziono: 20,13% Cl.

6-chloro-8-oksychinolina krystalizuje się z alkoholu w postaci białych, spiśnionych igieł. W benzenie rozpuszcza się bardzo łatwo, w alkoholu łatwo, w wodzie trudno. Jej wodne roztwory dają z chlorkiem żelazowym intensywne zabarwienie zielone; roztwory soli tej substancji wykazują podobnie jak sole 8-oksychinoliny zabarwienie żółte. Zapachem przypomina ona również 8-oksychinolinę.

Instytut Chemii Organicznej
Politechniki Lwowskiej

Zusammenfassung.

Im Zusammenhang mit den früher an dieser Stelle veröffentlichten Arbeiten, haben wir *o*- und *p*-Nitrotoluol und *o*-Nitrophenol einer Erwärmung mit Glycerin und Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren ausgesetzt.

Im ersten Falle wurde als Reaktionsprodukt 6-Chlor-8-methylchinolin isoliert, welches man in Form von weissen Nadeln vom Schmp. 65,5° aus Petroläther auskrystallisieren kann.

Aus dem *p*-Nitrotoluol haben sich dabei zwei Verbindungen, nämlich 6-Methyl-8-chlorchinolin und 6-Methylchinolin gebildet. Die erste Verbindung kristallisiert aus Petroläther in farblosen Prismen vom Schmp. 62,5°. Die beiden Verbindungen bilden sich im Verhältnis von 7:3.

Beim Nitrophenol wurde 6-Chlor-8-oxychinolin und 8-Oxychinolin als Reaktionsprodukt isoliert. Beide Verbindungen bilden sich in fast gleichen Mengen mit einem kleinen Überschuss der ersteren.

6-Chlor-8-oxychinolin kristallisiert aus Alkohol in weissen verfilzten Nadeln vom Schmp. 124°.

Institut f. Organ. Chemie
der Technischen Hochschule, Lwów

P R Z Y P I S Y.

- 1) T. Mazoński i E. Sucharda, Roczniki Chem, 16, 146 (1936)
-

Pomiary kilku stałych fizyko-chemicznych benzenu**).

Sur les mesures de quelques constantes physico-chimiques du benzène.

(Otrzymano 17.XI. 1936 r.)

Wielu autorów zajmowało się pomiarem stałych fizyko-chemicznych benzenu. Pierwsze prace, dotyczące temperatury wrzenia, ogłoszone były w roku 1895 przez E. Beckmanna i G. Fuchsa¹⁾ oraz w roku 1898 przez G. Kahlbauma²⁾. Wielka różnica między wynikami, otrzymanymi przez tych autorów, skłoniła wkrótce B. Woringera³⁾ do przeprowadzenia ponownych oznaczeń. W roku 1910 Sydney Young⁴⁾ zmierzył temperaturę wrzenia ($80,2^{\circ}$) oraz gęstość benzenu i dane jego przez wiele lat uchodziły za najbardziej wiarogodne. J. Timmermans i F. Martin⁵⁾ ogłosili w roku 1926 wyniki pomiaru temperatury wrzenia, temperatury krzepnięcia, współczynnika załamania światła i gęstości benzenu, przy tym potwierdzili dane Younga. Dopiero dane, ogłoszone przez A. Zmaczyńskiego⁶⁾ w roku 1930, a uzyskane przez zastosowanie metody porównawczej do pomiaru temperatury wrzenia i nowoczesnych ebulliometrów typu W. Świętosławskiego, wykazały, że ustalenia temperatury wrzenia benzenu nie można uważać za definitywne. Istotnie w parę lat po pierwszej publikacji A. Zmaczyński⁷⁾ ogłosił drugą pracę, w której podał temperaturę wrzenia $80,110^{\circ}$, niższą od dawniej podawanej o $0,012$; wartość ta znacznie przekracza możliwy błąd oznaczenia metodą porównawczą, a spowodowana była prawdopodobnie niejednakową czystością badanych preparatów.

Benzen jest bardzo ważną substancją chemiczną, zwłaszcza wobec tego, że zachodzi możliwość przyjęcia go jako substancji wzorcowej do szeregu pomiarów fizyko-chemicznych, na przykład do cechowania instrumentów optycznych, przeto pożądane było opracowanie metody oczyszczania benzenu do stanu najwyższej czystości oraz ponowne oznaczenie jego stałych fizyko-chemicznych: temperatury wrzenia, temperatury krzepnięcia, współczynnika załamania światła oraz gęstości.

Należy stwierdzić, że rozbieżność danych, dotyczących stałych fizyko-chemicznych, ogłoszonych przez różnych autorów, pochodzi głównie

*) Pracownik-gość z Politechniki Warszawskiej.

***) Publikacja zatwierdzona przez Dyrektora National Bureau of Standards, Washington, D. C., Departament Handlu Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej.

stał, że usiłowano wykonywać pomiary bezwzględne, zamiast się posługiwać metodą pomiarów porównawczych, która jest dokładniejsza i pewniejsza.

W pracy niniejszej zwrócona została uwaga na dokładne oczyszczenie metodami fizycznymi substancji, uprzednio oczyszczonych chemicznie i udowodnienie wysokiego stopnia czystości preparatów, stosowanych do pomiarów. Dlatego jako preparat wyjściowy wzięto najlepszy benzen, jaki można było dostać na rynku amerykańskim, możliwie pozbawiony metodami chemicznymi domieszek; zastosowano trzy różne metody oczyszczania i w wyniku otrzymano szereg preparatów, które poddano ebuliometrycznemu badaniu na czystość⁸⁾ i z którymi przeprowadzono pomiary stałych fizyko-chemicznych.

Oczyszczanie substancji.

Jako materiał wyjściowy użyty był preparat benzenu, spełniający normy czystości, przyjęte przez Amerykańskie Towarzystwo Chemiczne⁹⁾). Preparat ten, zbadany na czystość w ebuliometrze różnicowym W Świętosławskiego, wykazał 0,005⁰ różnicy pomiędzy temperaturą wrzenia cieczy i kondensacji pary. Można go więc zaklasyfikować jako preparat V stopnia czystości według skali, wprowadzonej przez W. Świętosławskiego.

Ponieważ natura zanieczyszczeń, występujących w wyjściowym preparacie, nie jest znana, a zapewne, stosując jedną metodę, nie udało się usunąć wszystkich zanieczyszczeń, przeto stosowałem trzy różne sposoby oczyszczania, posługując się do oznaczenia stałych fizyko-chemicznych różnymi preparatami. Porównanie wyników pozwoliło stwierdzić nikły wpływ, wywierany przez obecność drobnych ilości zanieczyszczeń.

Przede wszystkim więc preparat wyjściowy poddany został destylacji na kolumnie typu W. Świętosławskiego¹⁰⁾ (preparaty A). Drugą metodą stosowaną była krystalizacja benzenu, odwirowanie cieczy pokryształicznej, a następnie przedestylowanie na kolumnie zarówno benzenu, otrzymanego przez roztopienie kryształów (preparaty B) jak i cieczy pokryształicznej (preparaty C). Wreszcie trzecia metoda polegała na destylacji azeotropowej benzenu z etanolem, jako czynnikiem azeotropującym. Alkohol usunięty został z otrzymanej mieszaniny azeotropowej dwuskład-

*) Normy Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego dotyczące warunków jakie powinien spełniać preparat benzenu o czystości odczynnika analitycznego obejmują również próby chemiczne.

Benzen użyty, jako preparat wyjściowy w niniejszej pracy nie wykazał obecności tiofenu w reakcji z izatyną. Substancja wytrąsana z kwasem siarkowym nie clemniała i nie zabarwiała kwasu. Badany preparat wytrąsany z rtęcią nie dawał osadu na powierzchni rtęci.

nikowej za pomocą wypłukania wodą, a otrzymany w ten sposób preparat benzenu poddany został destylacji, przy czym zebrana została tylko środkowa frakcja (preparat *D*).

Dla oczyszczenia benzenu metodą pierwszą poddałem destylacji dwa litry preparatu wyjściowego. Użyta była 40-kulkowa kolumna, której działanie uregulowano tak, że utrzymywano spólczynnik zwrotu 10:1 (stosunek ilości powracającej do kolumny do ilości wydestylowanej do odbieralnika) oraz szybkość odbioru 20 cm³ na godzinę.

W wyniku destylacji zebrałem pięć frakcji, oznaczając je jako preparaty serii *A*: *A_a*, *A_b*, *A₁*, *A₂* i *A₃* po 200 cm³ każda, z których tylko frakcje *A₁*, *A₂* i *A₃* poddane zostały szczegółowemu badaniu.

Stosując drugą metodę oczyszczania przez krystalizację, wziąłem do roboty trzy litry preparatu wyjściowego.

Substancja została oziębiona aż do wykrystalizowania około dwu trzecich całkowitej ilości benzenu. Otrzymane kryształy zgnieciono, a z otrzymanej mieszaniny benzenu stałego i ciekłego usunięto ciecz pokryształiczną za pomocą wirówki laboratoryjnej, skonstruowanej przez R. T. Leslie i S. T. Schickta¹¹⁾. Następnie kryształy benzenu roztopiono i ciecz poddano destylacji na kolumnie, przy tym zebrano tylko frakcje, destylujące się w stałej temperaturze w granicach $\pm 0,001^\circ$. W ten sposób otrzymałem śledem preparatów po 200 cm³ każdy. Ciecz pokryształiczną przedestylowałem oddzielnie.

W azeotropowej metodzie oczyszczania benzenu wykorzystałem fakt, że mieszanina dwuskładnikowa (etanól, benzen) wrze w temperaturze znacznie niższej, jak czysty benzen, dzięki czemu usunięcie wyżej wrzących zanieczyszczeń, jak np. toluenu jest znacznie łatwiejsze. Zebrałem jedynie środkową frakcję mieszaniny azeotropowej, która przedestylowała się praktycznie w stałej temperaturze ($\pm 0,001^\circ$). Następnie benzen oddzielony został od etanolu metodą S. Younga¹²⁾, przez kilkakrotne wypłukanie alkoholu wodą. W celu usunięcia drobnych ilości alkoholu i wody, rozpuszczonej podczas rozdzielania składników mieszaniny azeotropowej, preparat poddany został destylacji na kolumnie.

Badanie stopnia czystości preparatów.

Wszystkie preparaty benzenu, przygotowane w sposób wyżej opisany, poddane zostały krytycznej ocenie czystości, przy czym zastosowano kilka sprawdzianów.

Próba ebulliometryczna, polegająca na pomiarze różnicy Δt między temperaturą wrzenia cieczy i kondensacji pary w ebulliometrze różnicowym o wymiarach znormalizowanych typu W. Świętosławskiego, wykazała wysoki stopień czystości badanych preparatów. Do klasyfikowania preparatów stosowana była skala czystości, wprowadzona przez tegoż autora¹³⁾.

Badane preparaty benzenu wykazały 0,001^o — 0,002^o różnicy między temperaturą wrzenia cieczy i skraplania pary, były więc V stopnia czystości.

Drugi sposób sprawdzenia czystości preparatów, stosowany w niniejszej pracy, polegał na badaniu krzywej krzepnięcia preparatów oczyszczonych.

Preparaty, posiadające wysoki stopień czystości, powinny krzepnąć w stałej temperaturze, jednakże w tym przypadku końcowa część krzywej

krzepnięcia wykazuje lekki spadek na skutek złego przewodnictwa cieplnego kryształów. Poza tym identyczność temperatury krzepnięcia preparatów, oczyszczonych różnymi metodami, dowodzić by powinna, że są one również wysoce czyste.

Stwierdziłem, że preparaty benzenu seryj *B* i *C*, użyte do pomiaru, posiadały praktycznie tę samą temperaturę krzepnięcia; przy tym prawie cała masa krystalizowała się za każdym razem w granicach $\pm 0,004^\circ$.

Badanie krzywej destylacji na kolumnie o dużej sile rektyfikacyjnej pozwala również ocenić czystość otrzymanych preparatów. Czysta substancja indywidualna lub jej mieszanina azeotropowa z bardzo czystym czynnikiem azeotropującym powinna destylować się w stałej temperaturze. Do pomiarów użyte były tylko frakcje, które przeszły praktycznie w stałej temperaturze, można je więc uważać za preparaty o wysokiej czystości. Doświadczenie i w tym przypadku stwierdziło, że preparaty benzenu, użyte do destylacji, były wyjątkowo czyste.

Dalszym sprawdzianem czystości badanych preparatów było porównanie temperatur wrzenia kolejnych frakcji destylacji oraz preparatów, oczyszczonych różnymi metodami.

Wreszcie identyczność (w granicach błędu doświadczenia) gęstości i współczynnika załamania światła dla szeregu preparatów dowodzić powinna ich wysokiego stopnia czystości.

Metody pomiarów.

Jak już wyżej wspomniałem, rozbieżność danych, dotyczących stałych fizyko-chemicznych, ogłoszonych przez różnych autorów, jest spowodowana w dużej mierze stosowaniem różnych metod pomiaru, przy czym najczęściej wykonywane były pomiary bezwzględne, często przy użyciu przyrządów, cechowanych przez samych autorów prac, nie posiadających do tego odpowiednich urządzeń i odpowiedniej aparatury.

W pracy niniejszej w zasadzie stosowane były metody porównawcze do pomiaru temperatury wrzenia, gęstości i współczynnika załamania światła. Woda służyła jako substancja wzorcowa. Znaczenie stosowania pomiarów porównawczych do uzyskania jednorodnych danych fizyko-chemicznych, otrzymanych w różnych laboratoriach, było niejednokrotnie poruszane w literaturze przez W. Świętosławskiego¹⁴⁾.

Wszystkie przyrządy pomiarowe, którymi posługiwałem się w niniejszej pracy, były cechowane przez odpowiednie wydziały National Bureau of Standards w Washingtonie.

W praktycznym naszkicowaniu planu badań stosowałem metody i przyrządy następujące.

1. *Temperatura wrzenia* oznaczana była za pomocą metody porównawczej W. Świętosławskiego przy użyciu wody, jako sub-

stancji wzorcowej. Do pomiarów stosowany był termometr oporowy typu C. H. Meyersa¹⁵⁾, skonstruowany ze zwiniętego spiralnie drutu platynowego, kalibrowany w Wydziale Ciepłym National Bureau of Standards. Pomiar oporu termometru wykonany był przy pomocy mostka Muellera. Pomiaru reprodukowano były z dokładnością do 0,001°.

2. *Temperatura krzepnięcia* mierzona była w aparacie typu B. Ma-ira¹⁶⁾. Probówka zawierająca około 50 cm³ benzenu, otoczona była płaszczem powietrznym, dzięki czemu chłodzenie było równomierne. Do próbki zanurzony był termometr platynowy, ten sam, który był stosowany do pomiaru temperatury wrzenia. Mieszadło z drutu, zwiniętego dookoła termometru w kształcie spirali, poruszane było przy pomocy motoru elektrycznego. Ponieważ obecność wody w benzenie ma duży wpływ na temperaturę krzepnięcia, przeto w czasie pomiaru przez aparat przepuszczany był strumień suchego powietrza, otrzymanego przez częściowe odparowanie ciekłego powietrza.

Chociaż temperatura krzepnięcia badanych preparatów była stała, gdyż wahania nie przekraczały $\pm 0,004^\circ$, dokładność pomiaru oceniana jest raczej na $\pm 0,01^\circ$.

3. *Pomiary gęstości* benzenu wykonane zostały metodą porównawczą w piknometrach bliźniaczych¹⁷⁾. Stosowano piknometry kwarcowe, kalibrowane przez E. R. Smith'a.

Pomiary gęstości reprodukowano były z dokładnością $\pm 0,000004$ g/cm³. Pomiary wykonano w temperaturze 25°, przy czym na gęstość wody w tej temperaturze przyjęto wartość 0,997044 g/cm³.

4. *Spółczynnik załamania światła* oznaczany był za pomocą refraktometru systemu Abbego z podziałką do 0,0001, kalibrowanego w Wydziale Optycznym National Bureau of Standards. Oznaczenia robiono w t. 25° dla prążka światła sodowego *D*. Jako substancję wzorcową stosowano wodę, dla której przyjęto wartość współczynnika refrakcji $n_D^{25} = 1,33251$, podaną przez International Critical Tables. Dokładność oznaczenia oceniona być może na $\pm 0,00005$.

Wyniki pomiarów i wnioski.

Wyniki pomiarów dla preparatów serii A, a więc otrzymanych z benzenu wyjściowego przez destylację na 40-kulkowej kolumnie, zestawione są w tabl. 1.

Tablica 2 zawiera dane dla preparatów, oczyszczonych za pomocą krystalizacji, a następnie — destylacji części, otrzymanej przez roztopienie kryształów (preparaty B) oraz cieczy pokrystalicznej (preparaty C).

W tablicy 3 zestawione są wyniki pomiarów, otrzymane dla preparatu benzenu D, oczyszczonego za pomocą destylacji azeotropowej z etanolem.

T a b l i c a 1.

Dane, charakteryzujące preparaty serii A.

Nr. fr.	Δt	st. cz.	t_w	n_D^{25}	d_{25}
A_a	—	—	—	1,49810	—
A_b	—	—	—	1,49812	—
A_1	0,003	V	80,096	1,49811	0,873641
A_2	0,002	V	80,097	1,49811	0,873661
A_3	0,002	V	80,097	1,49810	0,873578

T a b l i c a 2.

Dane, charakteryzujące preparaty serii B.

Nr. fr.	Δt	st. cz.	t_w	t_{krz}	n_D^{25}	d_{25}
B_1	0,002	V	—	—	1,49807	—
B_2	0,002	V	80,092	—	1,49804	0,873670
B_3	0,001	V	80,093	—	1,49804	0,873654
B_4	0,001	V	80,093	5.51	1,49804	0,873660
B_5	0,002	V	80,093	—	1,49804	0,873660
B_6	0,002	V	80,093	—	1,49806	0,873666
B_7	0,003	V	80,096	—	1,49804	0,873717

Dane, charakteryzujące preparaty serii C.

C_1	0,002	V	80,091	—	1,49802	0,873661
C_2	0,001	V	80,093	5.51	1,49809	0,873677
C_3	0,004	V	80,095	—	1,49809	0,873614

T a b l i c a 3.

Dane, charakteryzujące preparat D.

Nr. fr.	Δt	st. cz.	t_w	n_D^{25}	d_{25}
D_1	0,001	V	80,093	1,49802	0,873668

Z porównania powyższych danych wynika, że wszystkie preparaty zaliczyć można do bardzo czystych. Według skali W. Świątosławskiego należą one bez wyjątku do V stopnia czystości, przy tym wartość Δt zbliża się tu raczej do dolnej granicy, wahając się od 0,001° do 0,003°. Preparaty benzenu, oczyszczone metodą krystalizacji oraz destylacji azeotropu dwuskładnikowego z etanolem, wykazują różnicę pomiędzy temperaturami wrzenia cieczy i kondensacji pary równą 0,001°.

Posiadają one też identyczną t. wrzenia — $80,093^{\circ}$. O wysokiej czystości preparatów świadczy fakt, że szereg frakcyj, otrzymanych kolejno w czasie destylacji, wykazuje praktycznie tę samą różnicę Δt oraz tę samą temperaturę wrzenia.

Jak wynika z tabl. 1, preparaty, wykazujące rozbieżność temperatur wrzenia cieczy i skraplania pary Δt , równą $0,002^{\circ}$, posiadały t. wrzenia $80,097^{\circ}$; podczas gdy preparaty, oczyszczone innymi metodami (tabl. 2 i 3), wykazywały tę samą wartość Δt , posiadały jednak t. wrzenia, wynoszącą $80,093^{\circ}$. Stąd wynika, że ebulliometr, ujawniając różnicę w temperaturze wrzenia = $0,004^{\circ}$, nie zdołał wykazać zmian wartości Δt . Jest to zrozumiałe, gdyż ebulliometr różnicowy znormalizowany, służący do pomiaru stopnia czystości, posiada zdolność rektyfikacyjną, równoważną jednej półce teoretycznej¹⁹⁾; z tego powodu nie można na nim osiągnąć rozfrakcjonowania bardzo nikłych ilości zanieczyszczeń, które występują zapewne w poszczególnych preparatach.

Z doświadczeń tych wynika, że gdy chodzi o preparaty wyjątkowo czyste, charakteryzujące się V stopniem czystości, należy przede wszystkim porównać ze sobą poszczególne temperatury wrzenia; pomiarem zaś różnicy Δt pomiędzy temperaturą wrzenia cieczy i skraplania pary posługiwać się należy jedynie, jako środkiem kontroli, że preparat istotnie posiada najwyższy stopień czystości.

Krzywa krzepnięcia została oznaczona dla dwu środkowych frakcyj preparatów B i C, przypuszczalnie najczystszych z danych seryj.

W obu przypadkach, jak już było wspomniane, więcej niż dwie trzecie badanej próbki krystalizowało praktycznie w stałej temperaturze. Temperatura krzepnięcia obu preparatów była jednakowa w granicach błędu oznaczenia i wynosiła $5,51^{\circ}$.

Przechodząc do rozpatrzenia współczynnika załamania światła, należy zaznaczyć, że własność ta zmienia się mało pod wpływem zawartości drobnych ilości zanieczyszczeń, natomiast jest bardzo wrażliwa na wpływ temperatury. Tak więc nasycony roztwór wody w benzenie, zawierający w t. 25° około 0,1% wody, wykazuje współczynnik załamania światła zaledwie o 0,00014 mniejszy, niż benzen bezwodny, podczas gdy zmiana temperatury benzenu o 1° powoduje zmianę współczynnika załamania promienia sodowego D o 0,00063²⁰⁾. Z powodu małej wrażliwości współczynnika załamania na wpływ zanieczyszczeń pomiar ten, jako sprawdzian czystości preparatu, posiada małe znaczenie.

Dlatego też dane, dotyczące współczynnika załamania promienia sodowego D w 25° , zestawione w powyższych tablicach, wykazują odchylenia, uzależnione raczej od różnicy temperatury w czasie wykonywania poszczególnych seryj pomiarów, nie zaś od różnicy ilości zanieczyszczeń, zawartych w poszczególnych preparatach. Dołącza się do tego, oczy-

wicie, błąd samego pomiaru, który oceniany jest na $\pm 0,00005$. Można jednak z całą pewnością przyjąć, że wartość współczynnika załamania światła sodowego w t. 25° wynosi dla benzenu $1,49807 \pm 0,00006$.

Możliwość oznaczenia gęstości substancji organicznych ciekłych z dokładnością do kilku γ (części na milion) uczyniła z pomiaru gęstości czułą metodę badania czystości preparatów. Fakt, że zastosowawszy różne sposoby do oczyszczania substancji, otrzymałem kilka preparatów benzenu, których gęstość różniła się o kilka części na milion, dowodzi ich wysokiej czystości.

Należy zaznaczyć, że zanieczyszczenia mogą zarówno zwiększać, jak i zmniejszać gęstość badanego preparatu. W przypadku organicznych zanieczyszczeń, których gęstości różnią się nieznacznie od gęstości sub-

T a b l i c a 4.

Porównanie uzyskanych danych z wynikami, ogłoszonymi przez Innych autorów.

A u t o r	t_w	t_{krz}	n_D^{25}	d_{25}
E. Beckmann i G. Fuchs ¹⁾	79,8	—	—	—
G. Kahlbaum ²⁾	80,30	—	—	—
B. Woringer ³⁾	79,43	—	—	—
G. Dejardin ²¹⁾	80,15	5,58	—	—
S. Young ⁴⁾	80,20	—	—	0,8737
A. Smith i A. Menzies ²²⁾	80,15	—	—	—
W. Atkins i F. Wallace ²³⁾	80,08—80,12	—	—	—
D. Tyrer ²⁴⁾	80,28	—	—	—
T. Richards i G. Shipley ²⁵⁾	79,70—79,71	—	—	—
J. Timmermans i F. Martin ⁵⁾	80,20	5,50	1,50439	0,87369
A. Zmaczyński ⁶⁾	80,122	—	—	—
J. Bruun i M. M. Hicks-Bruun ²⁶⁾	80,1	5,3	—	—
C. P. Smyth i W. S. Walls ²⁷⁾	80,2—80,3	—	1,49815	0,8734
J. A. M. De Bruyne, M. Davis i P. M. Gross ²⁸⁾	80,05	—	—	—
E. G. Carter i D. C. Jones ¹⁹⁾	80,00 \pm 0,008	5,45	1,5012	0,8733
A. W. C. Menzies i D. A. Lacoss ³⁰⁾	—	5,49 \pm 0,02	—	—
I. Masson ²¹⁾	—	5,58	—	—
M. Le Blanc i E. Mobnis ³²⁾	—	5,55	—	—
Ch. A. Kraus i R. A. Vingree ³³⁾	—	5,449—5,455	—	—
A. J. Ewins ³⁴⁾	—	5,58	—	—
J. N. Gifford i T. M. Lowry ³⁵⁾	—	5,58	—	—
R. Meldrum ³⁶⁾	—	5,50	—	—
R. Lorenz i J. Rosen ³⁷⁾	—	5,61	—	—
K. Stratton i J. R. Partington ³⁸⁾	—	5,85	—	—
J. W. Williams i F. Daniels ³⁹⁾	—	—	1,50449	—
J. C. Hubbard ⁴⁰⁾	—	—	1,50434	—
A. R. Martin i B. Collie ⁴¹⁾	—	—	1,49312	0,87288
M. Wojciechowski	80,093	5,51	1,49807	0,873670

stancji badanej, wpływ ich jest niezbyt duży. Jednak za pomocą pomiaru gęstości, dokładnego do jednej części na milion, można wykryć zanieczyszczenia, występujące w stężeniu rzędu 10^{-4} — 10^{-5} .

Jako gęstość benzenu w 25° może być przyjęta wartość $0,873670 \pm \pm 0,000007$, średnia z danych, uzyskanych dla najczystszych preparatów.

Prawdopodobny błąd wartości średniej obliczony był przy użyciu wzoru:

$$E_s = 0,6745 \sqrt{\frac{\sum r^2}{n(n-1)}};$$

w którym $\sum r^2$ oznacza sumę kwadratów błędów poszczególnych oznaczeń, n liczbę pomiarów.

Dla porównania osiągniętych wyników z uzyskanymi dawniej, przytoczone są w tabl. 4 dane, ogłoszone przez innych autorów.

W badaniach, które wyżej zostały opisane, posługiwałem się pięcioma własnościami, mającymi charakteryzować czystość preparatu chemicznego. Były nimi: temperatura wrzenia, różnica pomiędzy temperaturą wrzenia i skroplenia, temperatura krzepnięcia oraz krzywa krzepnięcia, gęstość i współczynnik załamania światła. Zastosowane urządzenia i przyrządy, którymi się posługiwałem, wykonywując pomiary w National Bureau of Standards, dawały gwarancję osiągnięcia najwyższego stopnia dokładności, możliwej w warunkach dnia obecnego.

Wyniki niniejszej pracy dowodzą, że benzen może być otrzymany w stanie wysokiej czystości za pomocą destylacji na kolumnie, której zdolność rektyfikacyjna równoważna jest conajmniej kilkudziesięciu półkom teoretycznym. Okazało się przy tym, że jeżeli preparaty wykazywały różnice pomiędzy temperaturą wrzenia cieczy i skraplania pary, nie przekraczające $0,002$ — $0,003^{\circ}$, własności fizyko-chemiczne wszystkich preparatów były w granicach błędu doświadczenia identyczne. Wyjątek stanowi temperatura wrzenia, która dla preparatów serii A była o $0,004^{\circ}$ wyższa od pozostałych. Ocena ogólna warunków doświadczenia uniemożliwiła wytłumaczenie tej różnicy powiększeniem się przypadkowym błędowi pomiaru; przypuszczać zatem należy, że preparat zawierał dostrzegalne ilości innych zanieczyszczeń, aniżeli tych, które zawarte były w preparatach seryj B, C i D.

Przyszłe badania ujawnić mogą, czy wyniki, osiągnięte dla benzenu, dadzą się rozciągnąć na wszystkie ciecze, dla których stwierdzono, że różnica pomiędzy temperaturami wrzenia i skroplenia nie przekracza $0,002$ — $0,003^{\circ}$. Gdyby tak było, samo badanie ebulliometryczne stopnia czystości gwarantowało by, że pozostałe własności fizyko-chemiczne preparatu są identyczne z tymi, które charakteryzują inne preparaty o tym samym stopniu czystości. Pozostawałaby natomiast kwestia otwarta, jakie różnice temperatur wrzenia ujawniać by mogły preparaty, posiadające

praktycznie identyczną różnicę Δt i jednakowe pozostałe własności fizyko-chemiczne.

Na razie brak materiału doświadczalnego do wydania sądu w tej sprawie. Doświadczenia, wykonane w Zakładzie Chemii Fizycznej Politechniki Warszawskiej z różnymi preparatami toluenu¹⁷⁾ wykazują raczej, że preparaty o praktycznie jednakowych różnicach Δt posiadały jednakowe temperatury wrzenia. To samo znalazł A. Zmaczyński⁴²⁾ dla preparatów czterochlorku węgla.

W związku z potrzebą przyjęcia szeregu substancyj wzorcowych w pomiarach współczynnika załamania światła nasuwa się możliwość zaakceptowania benzenu jako jednego z wzorców. Przygotowany w pracy niniejszej preparat benzenu B_4 przekazany został L. W. Tiltonowi w Wydziale Optycznym National Bureau of Standards w celu przeprowadzenia bardzo dokładnych badań zależności współczynnika załamania światła w benzenie od temperatury oraz od długości fali.

Na zakończenie wyrażam wdzięczność Zarządowi Funduszu Kultury Narodowej w Warszawie, za udzielenie mi pomocy finansowej, niezbędnej do wykonania niniejszej pracy.

S t r e s z c z e n i e .

Otrzymano szereg preparatów benzenu o wysokim stopniu czystości. Zmierzone jego stałe fizyko-chemiczne: temperaturę wrzenia $80.093^{\circ} \pm 0,002^{\circ}$, temperaturę krzepnięcia $5,51^{\circ} \pm 0,01^{\circ}$, współczynnik załamania światła sodowego w $25^{\circ} n_D^{25} = 1,49807 \pm 0,00006$ oraz gęstość w $25^{\circ} - 0,873670 \text{ g/cm}^3 \pm \pm 0.000004$.

S u m m a r y .

A series of preparations of benzene of high degree of purity has been prepared. The following physico-chemical constants have been measured: boiling point $80,093^{\circ} \text{ C.} \pm 0,002$, freezing point $5,51^{\circ} \text{ C.} \pm 0,01$, refractive index $n_D^{25} = 1,49807 \pm 0.00006$ and density at $25^{\circ} \text{ C.} 0,873670 \text{ g/cm}^3 \pm 0,000004$.

National Bureau of Standards,
Washington, D. C.

P R Z Y P I S Y .

1) E. Beckmann i G. Fuchs, Z. physik. Chem. 18, 495 (1895); 2) G. Kahlbaum, Z. physik. Chem. 26, 603 (1893); 3) B. Wöringer, Z. physik. Chem. 34 266 (1900); 4) S. Young, Scient. Proc. Roy. Dubl. Soc. 12, 374 (1910); 5) J. Timmer-

mans i F. Martin, J. chim. phys. **23**, 747 (1926); 6) A. Zmaczyński, J. chim. phys. **27**, 503 (1930) 7) A. Zmaczyński, Roczniki Chem. **14**, 691 (1934); 8) W. Świętosławski, Bull. Acad. Pol. A 1930, 504; 1933, 177; Compt. rend. **192**, 1457 (1931); Roczniki Chem. **13**, 176, 227 (1933); Chem. Listy **26**, 442 (1932); 9) Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **4**, 347 (1932); 10) W. Świętosławski, J. chim. phys. **27**, 329 (1930); Bull. Soc. Chim. France [4] **49**, 1363 (1931); 11) R. T. Leslie i S. T. Schickltanz, BS J. Research **6**, 377 (1931); 12) S. Young, Distillation Principles and Processes, London 1922 str. 192; 13) W. Świętosławski, J. Phys. Chem. **38**, 1169 (1934); IX Congreso Intern. Quim. Madrid **2**, 81 (1934); 14) W. Świętosławski, J. chim. Phys. **27**, 496 (1930); 15) C. H. Meyers, BS J. Research **9**, 807 (1932); 16) B. Mair, BS J. Research **9**, 457 (1932); 17) E. R. Smith i M. Wojciechowski, Bull. Acad. Pol. A, 1936, 281; Roczniki Chem. **16**, 104 (1936); 18) W. Świętosławski, Annales Acad. Sc. Techn. Varsovie **3**, 28 (1936); 19) E. R. Smith i M. Wojciechowski, nie ogłoszone; 20) J. Timmermans i F. Martin, J. chim. Phys. **23**, 752 (1926); 21) G. Dejaradin, Ann. Phys. **2**, 260 (1909); 22) A. Smith i A. Menziexs, J. Am. Chem. Soc. **32**, 1452 (1910); 23) W. Atkins i F. Wallace, J. Chem. Soc. **103**, 1469 (1913); 24) D. Tyrer, J. Chem. Soc. **105**, 2538 (1914); 25) T. Richards i G. Schipley, J. Am. Chem. Soc. **38**, 926 (1916); 26) J. Bruun i M. M. Hicks - Bruun, BS J. Research **6**, 877 (1931); 27) C. P. Smyth i W. S. Walls, J. Am. Chem. Soc. **54**, 1857 (1932); 28) J. A. M. De Bruyne, R. M. Davis i P. M. Gross, J. Am. Chem. Soc. **55**, 3938 (1933); 29) E. G. Carter i D. C. Jones, Trans. Faraday Soc. **30**, 1027, (1934); 30) A. W. C. Menzies i D. A. Lacoss, J. Phys. Chem. **36**, 1967 (1932); 31) I. Masson, Nature **128**, 726 (1931); 32) M. Le Blanc i E. Mohnis, Ber. Sächs. Akad. Wiss. Leipzig, Math.-Phys. Kl. **85**, 11, 75 (1933); 33) Ch. A. Kraus i R. A. Vingree, J. Am. Chem. Soc. **56**, 511 (1934); 34) A. J. Ewins, Trans. **105**, 350 (1910); 35) J. N. Grifford i T. M. Lowry, Proc. Roy. Soc. London **104**, A, 434 (1923); 36) R. Meldrum, Ch. News, **113**, 266 (1916); 37) R. Lorenz i J. Rosen, Z. anorg. allg. Chem. **96**, 219 (1916); 38) K. Stratton i J. R. Partington, Phil. Mag. **VI**, **48**, 1059 (1924); 39) J. W. Williams i F. Daniels, J. Am. Chem. Soc. **46**, 903 (1924); 47, 1490 (1925); 40) J. C. Hubbard, Z. Phys. Chem. **74**, 226 (1910); 41) A. R. Martin i B. Collie, J. Chem. Soc. 1932, 2658; 42) A. Zmaczyński, Roczniki Chem. **16**, 487. (1936).

Studia polarograficzne IV. Zjawisko „egzaltacji“ prądów granicznych. Wpływ tlenu na wartość „prądów granicznych“ różnych kationów*).

Études polarographiques IV. Le phénomène d'exaltation des courants limites. L'influence de l'oxygène sur la valeur des courants limites de divers cations.

(Otrzymano 25.XI.1936).

WSTĘP

W. Kemula i B. Wenigerówna¹⁾ ogłosili wyniki badań, przeprowadzonych nad wodnymi roztworami różnych soli, przy czym stwierdzili istnienie proporcjonalności między wartością prądu granicznego kationu, wchodzącego w skład danej soli, a jej stężeniem.

Jeśli jednak roztwór badany zawiera dwa lub więcej kationów, wówczas, jak to wykazał I. Šlendyk²⁾, niektóre z nich wywierają pewien wpływ „tłumiący“ na wartość prądu granicznego innych kationów. Stwierdził on mianowicie, że z powodu dodania do roztworu innej, chemicznie obojętnej soli, której kation wydziela się przy potencjale bardziej elektroujemnym od kationu soli badanej, wartość prądu granicznego maleje do połowy, a jeśli to dotyczy jonów wodorowych, do jednej piątej. Po dodaniu dostatecznej ilości obojętnego elektrolitu, np. KCl, wartość prądu granicznego jonów, wydzielających się przy potencjale bardziej dodatnim, aniżeli jony K⁺, pozostaje już stała. Wyniki te potwierdziły słuszność praktycznej zasady, polecanej od dawna przez J. Heyrovský'ego, polegającej na dodawaniu nadmiaru obojętnego elektrolitu, jak np.: $(\text{CH}_3)_4\text{N.Cl}$, $(\text{CH}_3)_4\text{N.OH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N.OH}$ i t. p.

Badania wspomniane przeprowadzane były zwykle w roztworach, pozbawianych starannie tlenu atmosferycznego. Ze względów praktycznych cennym byłoby opracowanie metody, która pozwalałaby na dokonywanie polarograficznej elektroanalizy roztworu nawet w obecności rozpuszczonego powietrza.

Podczas wstępnych badań w tym kierunku po raz pierwszy natrafiliśmy na zjawisko „egzaltacji“ prądu granicznego, odwrotne do zaobserwowanego przez Šlendyka²⁾ zjawiska „tłumienia“.

*) Praca referowana na posiedzeniu Towarzystwa Naukowego Lwowskiego dn. 23 listopada 1936 r.

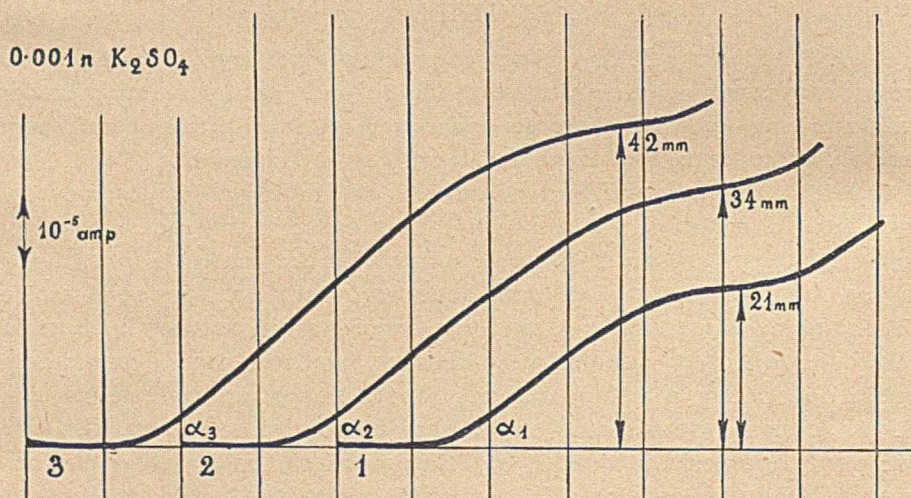
Zjawisko „egzaltacji“, wykryte przez nas w roku 1933³⁾, polega na tym, że obecne w roztworze kationy lub drobiny, które redukują się przy bardziej elektrododatnim potencjale, zwiększają wartość prądu granicznego kationów, wydzielających się przy potencjale bardziej ujemnym. Badaniu szczegółów tego zjawiska jest właśnie poświęcona niniejsza praca.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

1. *Aparatura.* Do badań użyto zwykłej aparatury polarograficznej.

2. *Roztwory* sporządzano z najczystszych preparatów i kontrolowano je bądź wagowo, bądź przez miareczkowanie.

3. *Doświadczenia.* a) *Wpływ tlenu na prądy graniczne kationów.* Rozpatrzmy prosty przykład elektrolizy wodnego roztworu 0,001 n K_2SO_4 . Rys. 1 obrazuje nam doskonale zjawisko, które wyżej określiliśmy mia-



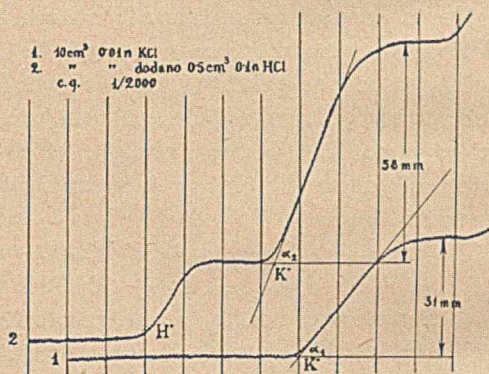
Rys. 1.

nem „egzaltacji“. Krzywa 1 wykonana jest po długotrwałym przepuszczaniu wodoru przez roztwór. Wartość prądu granicznego wynosi 21 mm ($= 2,1 \cdot 10^{-5}$ amp.). Ten sam roztwór, wysycony powietrzem, t. j. przed przepuszczaniem wodoru, wykazywał prąd graniczny jonów potasowych wysokości 34 mm. (krzywa 2). Natomiast najbardziej wyraźnym staje się zjawisko na krzywej 3, otrzymanej po wysyceniu tego samego roztworu czystym gazowym tlenem. Wartość prądu granicznego wynosi już 42 mm, a więc dwukrotnie wzrosła w porównaniu do krzywej 1.

Próby ponownego wysycania wodorem dają nam analogicznie krzywą 1.

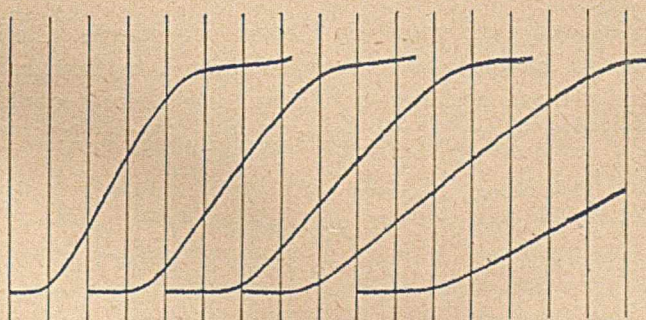
b) *Wpływ innych jonów.* Zjawisko „egzaltacji“ jest ogólniejszej natury, jak o tym przekonywa nas doświadczenie, wykonane w sposób

analogiczny: w nim rolę tlenu spełnia dodany roztwór kwasu solnego. Polarograficzna krzywa 1 (rys. 2) obrazuje przebieg elektrolizy 0,01 n KCl. Do 10 cm³ tego roztworu dodano 0,5 cm³ 0,1 n HCl i mimo, że stężenie jonów K⁺ spadło do 0,0095 n, prąd graniczny I_g w obecności 0,0048 n HCl wzrasta prawie dwukrotnie (krzywa 2, rys. 2). Obserwujemy jednocześnie ciekawy fakt zmiany kąta nachylenia krzywej polarograficznej, z chwilą osiągnięcia potencjału wydzielania jonu K⁺, z wartości $\alpha_1 = 52^\circ$ w przypadku elektrolizy czystego KCl do $\alpha_2 = 69^\circ$, po dodaniu roztworu HCl.



Rys. 2.

c) *Wpływ oporu na wartość prądu granicznego.* Jak wiadomo z doświadczeń nad elektrolizą wodnych roztworów soli przy użyciu stałych elektrod, wzrost kąta α na krzywej (i, E) po osiągnięciu napięcia rozkładowego zależy od oporu elektrolitu. Wykonaliśmy analogiczne doświadczenie celem stwierdzenia, czy opór całkowity obwodu wpływa jedynie na kąt α , czy też i na wartość prądu granicznego I_g . W tym celu włączano szeregowo w obwód różne opory (do 8000 ohmów) i zdejmowano krzywe polaryzacji. Wywołane w ten sposób zmiany kształtu krzywych



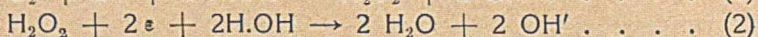
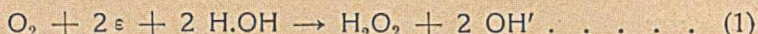
Rys. 3.

polaryzacji obrazuje nam rys. 3. Włączanie w obwód dodatkowego oporu nie wpływa na wartość prądu granicznego, lecz jedynie na zmianę kąta α . Wzrost kąta α_2 (rys. 2) pochodzi więc ze zmiany oporu elektrolitu.

Opory, obliczone z wartości $\text{ctg } \alpha = \frac{dE}{di}$, zgadzają się dobrze z wy-

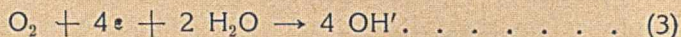
nikami bezpośrednich pomiarów D. Ilkoviča⁴⁾) i posiadają np. dla 0,001 n KCl przy potencjale wydzielania jonów K⁺ wartość około 30000 ohmów.

d) *Mechanizm katodowej redukcji tlenu.* Rozpatrzmy z tego punktu widzenia wyniki, przedstawione na rys. 1. Ze wzrostem stężenia rozpuszczonego w roztworze tlenu kąt α wynosi kolejno $\alpha_1 = 34^\circ$, $\alpha_2 = 38^\circ$ i $\alpha_3 = 42^\circ$. Należy więc przypuszczać, że w przypadku elektrolizy 0,001 n K₂SO₄ przewodnictwo elektrolitu nie wzrasta dzięki obecności drobin tlenu, lecz dzięki jego katodowej redukcji, która prowadzi do tworzenia się obok wody utlenionej H₂O₂ ruchliwych jonów hydroksylowych OH⁻ w myśl równań:



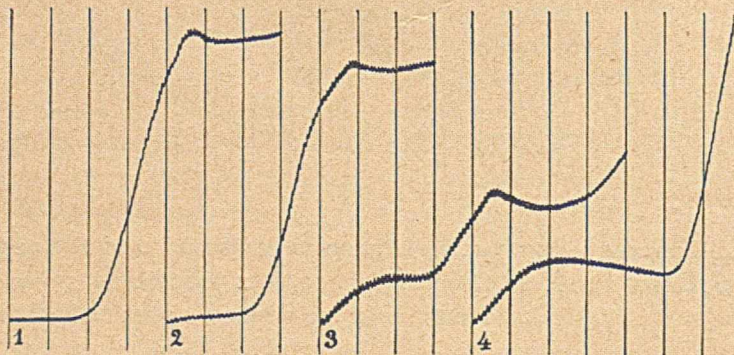
Powstawanie H₂O₂ dzięki redukcji O₂ w roztworze i następną redukcję H₂O₂ do H₂O wykrył już M. Traube⁵⁾). Wynik ten został potwierdzony przez innych badaczy⁶⁾). Dzięki zastosowaniu kroplowej elektrody J. Heyrovský⁷⁾) eksperymentalnie wykazał istnienie dwustopniowej redukcji, jak to przypuszczał Traube. Podczas wykonywania badań niniejszych okazało się jednak, że mechanizm tej elektroredukcji powinien ulec pewnej modyfikacji, tak jak to przedstawiają wzory (1) i (2).

Sumarycznie powyższe przemiany można napisać w postaci następującej:



Proces (2) pozornie możnaby uprościć, skreślając z lewej i prawej strony równania 2 H₂O, zaznaczyć jednak należy, że powstałe 2 H₂O pochodzą z redukcji H₂O₂ jonami H⁺ z drobin wody, z których jako reszta pozostają 2 OH⁻.

e) *Wyjątkowe zachowanie się jonów wodorowych.* Zjawisko „egzaltacji“ zbadaliśmy szczegółowo i stwierdziliśmy, że taki sam wpływ na wartość prądu granicznego jonów K⁺ oraz Li⁺ wywierają obok drobin tlenu, rozpuszczonego w roztworze, jony: Tl⁺, Pb²⁺, Mn²⁺ i H⁺. Można jednak



Rys. 4.

zauważyć że zarówno tlen drobinowy jak i jony: talawy, ołowiany i manganawy zachowują się analogicznie. Jedynym wyjątkiem, na który natrafiliśmy, był anormalny przebieg elektrolizy wodnego roztworu 0,001 n HCl w obecności rozpuszczonego tlenu O_2 , jak to obrazuje rys. 4. Krzywa 1 przedstawia przebieg elektrolizy roztworu 0,001 n HCl w przypadku, gdy roztwór jest pozbawiony tlenu przez przepuszczanie gazowego wodoru. Ten sam roztwór, jeśli poprzednio nie był pozbawiony powietrza, wykazuje mniejszy prąd graniczny (krzywa 2), lecz nie większy, jak należałoby się spodziewać na podstawie poprzednich polarogramów, nie ma więc spodziewanej „egzaltacji”. (por. rys. 1 i 2.). Wysycenie roztworu czystym gazowym tlenem jeszcze bardziej zmniejsza prąd graniczny jonów H^+ , jak to wykazuje krzywa 3 (rys. 4.).

Przypuszczenie, że na katodzie tworzą się jony hydroksylowe w przypadku elektrolizy roztworów soli, zawierających tlen atmosferyczny, które się nasuwa z obserwacji zmiany kąta α na rys. 1. (krzywe 1, 2, 3), znajduje tutaj swoje potwierdzenie. Wędrujące ku katodzie jony wodorowe są prawdopodobnie zobojętniane powstałymi jonami hydroksylowymi OH^- , zanim osiągną powierzchnię katody. Wartość prądu granicznego jonów H^+ w obecności rozpuszczonego tlenu gazowego jest więc mniejsza, niż to odpowiada danemu stężeniu rozpuszczonego kwasu. Na to „zobojętnianie” wywiera znaczny wpływ obecność obcych soli.

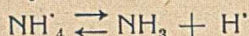
f) *Wpływ obojętnych elektrolitów na wartość prądu granicznego jonów H^+ w obecności rozpuszczonego O_2 .* W ciągu wykonywania tych badań stwierdziliśmy fakt, że dodanie kropli 1 n KCl powoduje w zupełności zanik prądu granicznego, przy zachowaniu stałości innych warunków doświadczalnych, a więc elektrolizując wysycony drobinowym tlenem roztwór 0,001 n HCl w obecności KCl nie obserwujemy już więcej prądu granicznego jonów H^+ (krzywa 4, rys. 4.).

Zjawisko to zbadaliśmy doświadczalnie bliżej. W przypadku obecności powietrza w tym samym roztworze HCl spadek wartości prądu granicznego za dodaniem KCl jest większy. Jest to zrozumiałe, jeśli weźmiemy pod uwagę zjawisko „tłumienia” prądu granicznego jonów H^+ . Takie same doświadczenia, wykonane przy dodawaniu roztworów LiCl oraz $LaCl_3$, nie wykazują żadnej dostrzegalnej różnicy w ilościowym przebiegu tego zjawiska; a więc wpływu wartościowości kationów na powyższy fakt nie stwierdzono.

Znaczy to, że wpływ dodanych elektrolitów nie jest natury adsorbcyjnej, lecz najprawdopodobniej zmienia mechanizm wędrowki jonów ku elektrodom. Na tym stanowisku stoi również J. H e y r o v s k ý ³⁾.

g) *Badanie natury jonów amonowych.* W jednej z publikacji, dotyczących polarograficznej analizy roztworów wodnych połączeń białkowych

przyпуска ten sam autor⁸⁾, że jony amonowe NH_4^+ są natury zespolonej i mogą dysocjować w myśl równania:

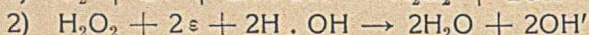
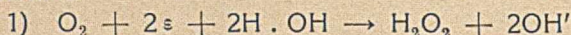


Gdyby istotnie tego rodzaju dysocjacja zachodziła, obecność tlenu O_2 w roztworze mogłaby mieć wpływ na wartość prądu granicznego jonów NH_4^+ . Wpływu tego nie stwierdzono, co wskazuje na to, że dysocjacja jonu NH_4^+ nie zachodzi w warunkach naszych doświadczeń.

Streszczenie wyników.

Podczas elektrolizy na kropłowej rtęciowej katodzie wodnych roztworów poszczególnych soli oraz ich mieszanin wykryto zjawisko „egzaltacji” prądu granicznego, które polega na tym, że wprowadzone do roztworu kationy lub obojętne drobiny (np. tlen atmosferyczny), które redukują się przy bardziej elektrododatnim potencjale, zwiększają wartość prądu granicznego kationów, wydzielających się przy potencjale bardziej ujemnym — chociaż ich stężenie pozostaje niezmiennie (rys. 1, 2).

Jedynie w przypadku elektrolizy wodnego roztworu HCl w obecności O_2 zamiast „egzaltacji” obserwujemy zmniejszenie, a nawet zanik prądu granicznego jonów H^+ . Taki anormalny przebieg elektrolizy zachodzi najprawdopodobniej dzięki redukcji na katodzie drobin O_2 do jonów OH^- w myśl równań:



Jony OH^- zobojętniają jony H^+ , wędrujące ku katodzie. Fakty te udało się spostrzec dzięki stwierdzeniu, że opór obwodu nie wpływa na wartość prądu granicznego.

Z badań niniejszych również wynika, że jon NH_4^+ w wodnych roztworach nie posiada charakteru zespolonego.

Zakład Chemii Nieorganicznej
Uniwersytetu Jana Kazimierza we Lwowie

Zusammenfassung.

Während der Elektrolyse wässriger Salzlösungen mittels der tropfenden Quecksilberkathode entdeckten wir ein neues Phänomen, und zwar die unerwartete Vergrößerung — die „Exaltation“ — des Grenzstromes der Kationen, obwohl die Konzentration der untersuchten Lösungen konstant bleibt. Diese „Exaltation“ findet statt, wenn eine andere Kationen- oder Molekülart hinzugefügt wird, die sich bei elektropositiveren Potentialen abscheidet. Diese Erscheinung ist allgemeiner Natur, eine Ausnahme stellt nur der Fall der Elektrolyse einer wässrigen Säure

lösung (z.B. HCl-Lsg.) in Anwesenheit von gelöstem Sauerstoff dar. In diesem Falle erfolgt statt der erwarteten „Exaltation“ eine Verminderung des Grenzstroms der H^+ -Ionen, wegen der kathodischen O_2 Reduktion, welche zur Entstehung von OH^- -Ionen führt gemäss der Gleichungen 1 und 2 (s. S 538). Diese OH^- -Ionen neutralisieren wahrscheinlich, die zu der Kathode wandernden, H^+ -Ionen.

Bei Gelegenheit stellten wir fest, dass die NH_4^+ -Ionen in wässrigen Lösungen keine komplexe Natur aufweisen.

Institut für anorganische Chemie
der Iohann Kasimir Universität in Lwów

P R Z Y P I S Y.

- 1) W. Kemula i B. Wenigerówna, Roczniki Chem. 14, 406 (1934);
2) I. Slendyk, Collection 3, 385 (1931); 3) J. Heyrovský, Archiv Hem. Farm.
8, 14 (1934); 4) D. Ilkovič, Collection 4, 480 (1932); 5) M. Traube, Ber. 15, 2434
(1882); 6) Np. F. Richarz i C. Lonnes, Z. phys. Chem. 20, 145 (1896); 7) J. Hey-
rovský, Časop. Českosl. Lek. 7, 242 (1927); 8) J. Heyrovský, Collection 2, 370
(1930).
-

Równowaga stanów ciekło-stałych w układach trójskładnikowych związków organicznych.

XIV. Układ trójskładnikowy izomerów acetotoluidyny.

L'équilibre des phases solide et liquide dans les systèmes organiques ternaires.

XIV. Système ternaire formé par les isomères de l'acétotoluidine.

(Otrzymano 26.XI.1936).

Zdolność tworzenia roztworów idealnych u izomerów przestrzennych została potwierdzona w jednej z nowszych prac Johnstona¹⁾. Mianowicie, badając dwupodstawione benzeny o heteropolarnych grupach Johnstón stwierdził, że zachowują się one jak roztwory idealne.

Sprawa równowag w układach trójskładnikowych izomerów dwupodstawionych pochodnych benzenu została po raz pierwszy w literaturze poruszona w ostatniej naszej pracy, poświęconej badaniu zachowania się izomerów aminofenoli²⁾. Rozszerzając zakres badań, wybraliśmy jako substancje izomery acetotoluidyny. Zbadano równowagę w układach dwuskładnikowych, jak również w układzie trójskładnikowym, i stwierdziliśmy występowanie jedynie eutektyku.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Użyte do badań składniki po przekrystalizowaniu posiadały następujące punkty topnienia: *o*-acetotoluidyna 110,4°; *p*-acetotoluidyna 146,0°, zaś *m*-acetotoluidyna 64,0°. Wzór sumaryczny acetotoluidyny: $C_9H_{11}NO$.

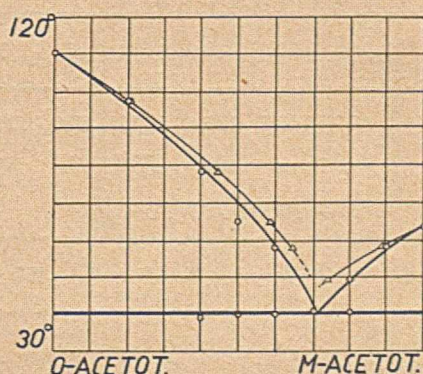
Ciepła krystalizacji poszczególnych składników, obliczone teoretycznie, dały następujące liczby: *o*-acetotoluidyna 5,18; *para* — 5,66; *meta* — 4,55 Kcal/mol.

Zbadaliśmy trzy układy dwuskładnikowe, w których stwierdziliśmy występowanie eutektyku. Wyniki doświadczalne przedstawiliśmy w diagramach zestalania. Za miarę oddziaływania wzajemnego w stopach izomerów przyjęliśmy współczynniki aktywności, obliczone z wzoru Le Chateliera.

Ze stosunku danych dla temperatur zestalania, otrzymanych z obliczeń podług wzoru Le Chateliera (A_1), do wartości, otrzymanej drogą

doświadczalną (N), obliczyliśmy współczynnik aktywności składników. Stopy, zawierające nadmiar *m*-acetotoluidyny, wykazały duże wahania temperatury krystalizacji i ulegały dość znacznym przechłodzeniom.

1. Układ *o*- i *m*-acetotoluidyna. Krzywe początków krystalizacji przecinają się przy 28% mol. *o*-acetotoluidyny wobec temperatury eutektycznej 40,6°. Krzywe doświadczalne wyraźnie odchylają się od krzywych idealnych i stosunek $\frac{A_1}{N} < 1$. Ze wzrostem koncentracji *m*-acetotoluidyny stosunek ten coraz bardziej maleje; wskazuje to na wzrost dysocjacji.



Rys. 1

Diagram krystalizacji układu *o*- i *m*-C₉H₁₁NO

T a b l i c a 1.

% wag. <i>o</i> -C ₉ H ₁₁ NO	0	10	20	30	40	50	60	80	100
t pocz. kryst.	64,0°	58,2°	49,5°	41,0°	58,0°	65,2°	78,2°	97,8°	110,4°
t II zatrz.	—	—	40,4	40,6	40,2	40,0	39,4	—	—

T a b l i c a 1-a.

Δt°	% mol. <i>m</i> -C ₉ H ₁₁ NO (teor.)	% mol. <i>m</i> -C ₉ H ₁₁ NO (dośw.)	$\frac{A_1}{N}$
15,0°	73,83	80,0	0,9228
6,0°	88,89	90,0	0,9876
	% mol. <i>o</i> -C ₉ H ₁₁ NO (teor.)	% mol. <i>o</i> -C ₉ H ₁₁ NO (dośw.)	
52,4°	35,78	40,0	0,8945
45,4°	41,77	50,0	0,8354
32,4°	55,8	60,0	0,9300
12,6°	79,58	80,0	0,9947

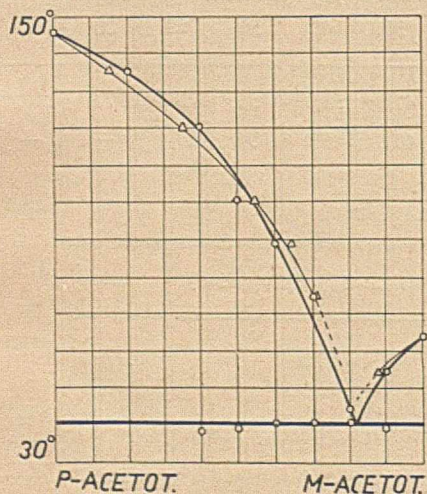
2. Układ *p*- i *m*-acetotoluidyna. W tym układzie krzywe początków krystalizacji przecinają się przy 18% mol. *p*-acetotoluidyny wobec temperatury eutektycznej 42,0°. Krzywa aktywizacji przecina krzywą krystalizacji doświadczalną przy 47% mol. *p*-acetotoluidyny. Do punktu przecięcia stosunek $\frac{A_1}{N} > 1$ świadczy o asocjacji, w miarę zwiększenia się koncentracji *m*-acetotoluidyny $\frac{A_1}{N} < 1$.

T a b l i c a 2.

% wag. <i>m</i> -C ₉ H ₁₁ NO	0	20	40	50	60	70	80	90	100
<i>t</i> pocz. kryst.	146,0°	136,2°	120,4°	100,3°	89,0°	74,8°	44,6°	54,8°	64,0°
<i>t</i> II zatrz.	—	—	38,2	39,3	40,4	41,5	42,0	39,0	—

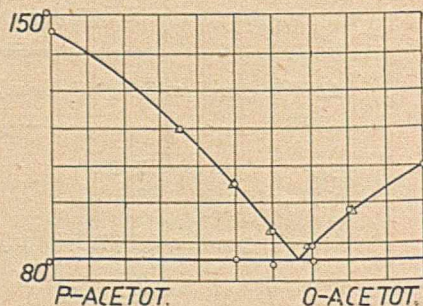
T a b l i c a 2-a.

Δt°	% mol. <i>m</i> -C ₉ H ₁₁ NO (teor.)	% mol. <i>m</i> -C ₉ H ₁₁ NO (dośw.)	$\frac{A_1}{N}$
9,5°	88,76	90,0	0,9862
71,0°	29,66	30,0	0,9886
57,0°	36,69	40,0	0,9172
46,0°	44,85	50,0	0,8970
26,0°	65,04	60,0	1,0840
10,0°	85,30	80,0	1,0662



Rys. 2.

Diagram krystalizacji układu
p- i *m*-C₉H₁₁NO.



Rys. 3.

Diagram krystalizacji układu
p- i *o*-C₉H₁₁NO.

3. Układ *o*- i *p*-acetotoluidyna. Układ ten został zbadany przez *Hollemana*. O wynikach jego prac poinformowani byliśmy tylko z *tablic Landolta* (l t. 1923. 705 str.) gdzie podano jedynie, że układ ten tworzy eutektyk, lecz żadnych bliższych danych. W układzie powyższym składniki tworzą idealny roztwór. Krzywa doświadczalna pokrywa się z krzywą teoretyczną, a stosunek $\frac{A_1}{N}$ równa się prawie jedności. Układ zawiera eutektyk przy 33% mol. *p*-acetotoluidyny, wobec temperatury eutektycznej 86,0°.

T a b l i c a 3.

% wag. <i>p</i> -C ₉ H ₁₁ NO.	0	20	30	40	50	65	100
<i>t</i> pocz. kryst.	110,4°	98,2°	89,2°	92,8°	106,2	120,0	146,0°
<i>t</i> II zatr.	—	—	85,0	83,8	86,0	—	—

T a b l i c a 3-a.

Δt^0	% mol. <i>o</i> -C ₉ H ₁₁ NO (teor.)	% mol <i>o</i> -C ₉ H ₁₁ NO (dośw.)	$\frac{A_1}{N}$
21,4°	68,13	70,0	0,9732
12,4°	80,49	80,0	1,0061
	% mol. <i>p</i> -C ₉ H ₁₁ NO (teor.)	% mol. <i>p</i> C ₉ H ₁₁ NO (dośw.)	
63,0°	40,25	40,0	1,0062
41,0°	50,36	50,0	1,0072
26,0°	65,05	65,0	1,0007

Stosunki molekularne, przeliczone na koncentrację składników w eutektyku na podstawie wzoru *E. Kordesa*⁴⁾, dały wyniki, odchylające się się bardzo nieznacznie od wyników doświadczalnych.

T a b l i c a 4.

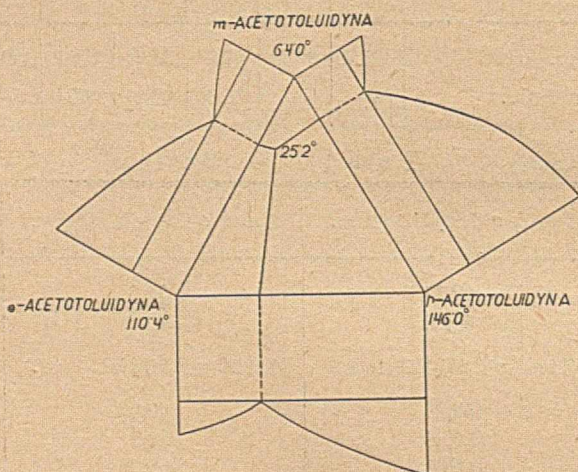
Składniki	Skład eutektyku w % mol.	<i>t</i> eutektyku	Skład eutektyku wg wzoru <i>Kordesa</i> w % mol.
<i>o</i> - i <i>p</i> - C ₉ H ₁₁ NO	33 <i>p</i> -C ₉ H ₁₁ NO	86,0°	30,8
<i>o</i> - i <i>m</i> - C ₉ H ₁₁ NO	28 <i>o</i> -C ₉ H ₁₁ NO	40,6°	27,6
<i>p</i> - i <i>m</i> - C ₉ H ₁₁ NO	18 <i>p</i> -C ₉ H ₁₁ NO	42,0°	20,8

Układ trójskładnikowy *o*- *m*- i *p*-acetotoluidyna. Zbadany układ trójskładnikowy zawiera jeden eutektyk o składzie procentowym : 8 *p*-, 27 *o*- i 65 *m*-acetotoluidyny i krystalizuje w 25,2°. Wobec trudności doświadczalnych przy oznaczaniu punktów zestawień granice błędu sumarycznego dla wszystkich składników wynoszą około 3%.

Wykonywanie pomiarów temperatur krystalizacji poszczególnych prób przedstawiało dużo trudności z następujących przyczyn.

Stopy wykazywały przy kilkakrotnych pomiarach tej samej próby różne temperatury krystalizacji. Ponieważ próba, ponownie odważona, wykazywała bardzo nikłe odchylenia od uchwyconej krystalizacji poprzedniej próby, różnic powyższych nie można traktować jedynie jako przechłodzenia. Zachodzi tutaj prawdopodobnie częściowy rozkład z uwolnieniem grupy acetylowej. Poza tym barwa stopu ciemno-brunatna oraz żywicowatość utrudniały pomiary. W większości prób, mimo dużej zawartości eutektyku dwuskładnikowego, drugich zatrzymań nie zdołaliśmy uchwycić.

Omówimy przebieg krystalizacji w układzie na podstawie zbadanych przekrojów, których wyniki ujęliśmy w diagramy.



Rys. 4.

Diagram krystalizacji układu *o- m- i p- C₉H₁₁NO* (rzut).

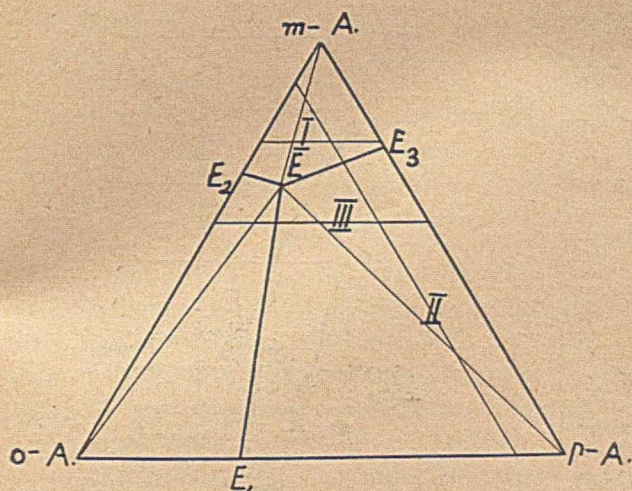
Rys. 4 przedstawia rzut układu trójskładnikowego wraz z układami dwuskładnikowymi. Jak widzimy, układy zawierają jedynie eutektyki.

Na rys. 5 I, II, III oznaczają przekroje. Linie, łączące eutektyki trójskładnikowy z wierzchołkami trójkąta, wyznaczają obręb krystalizacji mieszanin eutektycznych dwuskładnikowych.

Przebieg krystalizacji przedstawiamy na podstawie diagramów przekrojów.

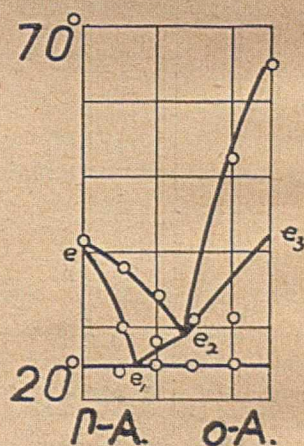
T a b l i c a 5.

% wag. <i>o-C₉H₁₁NO</i>	0	5	10	15	20	25
<i>t</i> pocz. kryst.	42°	37,5°	34,8°	31,8°	53,0°	65,2°
<i>t</i> II zatr.	—	30,0	27,6	—	31,5	—
<i>t</i> III zatr.	—	24,3	25,0	25,0	25,1	—



Rys. 5.

Trójkąt koncentracyjny z zaznaczonymi przekrojami.



Rys. 6.

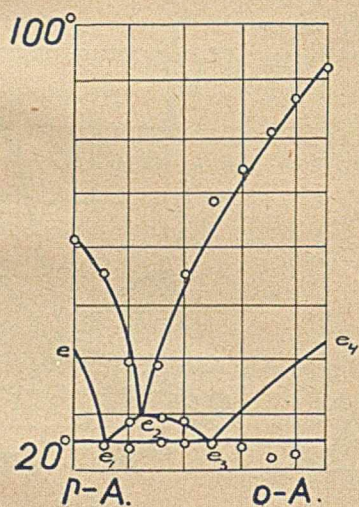
Diagram krystalizacji wobec stałej ilości 75% $m\text{-C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$.

Diagram przedstawia dwie krzywe początków krystalizacji, przecinające się wobec 13% o -acetotoluidyny i temperatury $28,8^\circ$. Wzdłuż krzywej ee_1 krystalizuje mieszanina dwuskładnikowa o - i m -acetotoluidyny; krzywa ta przecina się z krzywą trzecich zatrzymań w punkcie e_1 , odpowiadającym 7% o -acetotoluidyny i temperaturze eutektyku trójskładnikowego. e_1, e_2, e_3 są punktami przecięcia krzywych drugich zatrzymań krystalizacji eutektyku dwuskładnikowego p - i m -acetotoluidyny.

T a b l i c a 6.

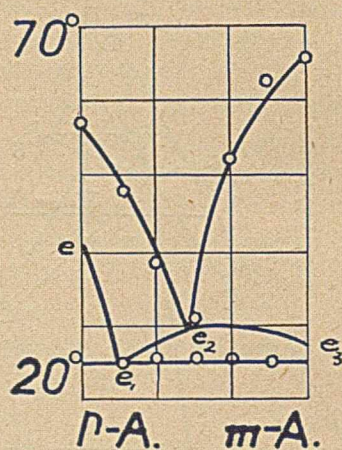
% wag. $o\text{-C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
t pocz. kryst.	$61,5^0$	$55,7^0$	$39,0^0$	$38,2^0$	$55,3^0$	$67,8^0$	$74,5^0$	$81,4^0$	$86,8^0$	$92,5^0$
t II zatrz.	—	—	28,2	29,3	28,5	—	—	—	—	—
t III zatrz.	—	24,2	23,8	25,0	24,5	24,8	23,8	22,4	23,0	—

Krzywe temperatury zestalania pierwotnych krystalizacji przecinają się w punkcie e_2 wobec 12% o -acetotoluidyny i temperatury $29,8^\circ$. Mieszanina eutektyczna m - i o -acetotoluidyny krystalizuje się wzdłuż ee_1 i począwszy od e_1 krzywa drugich zatrzymań podnosi się do punktu e_2 , a następnie opada łagodnie do e_3 . W obrębie tym krystalizuje się mieszanina eutektyczna m - i p -acetotoluidyny. Wzdłuż gałęzi $e_3 e_4$ krystalizuje się mieszanina eutektyczna m - i p -acetotoluidyny. Wszystkie krzywe drugich zatrzymań przecinają się z prostą eutektyczną, przebiegającą w temperaturze $25,2^0$.



Rys. 7.

Diagram krystalizacji wobec
stałej ilości 55% $m\text{-C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$.

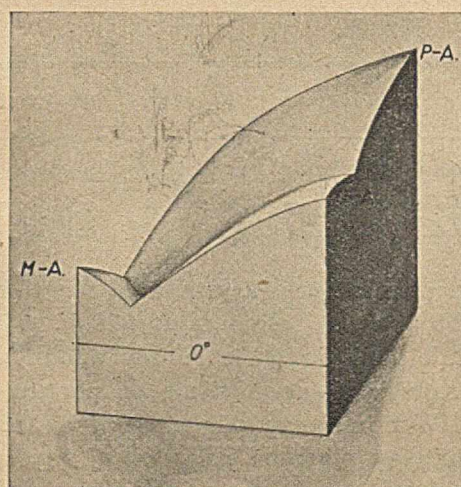


Rys. 8.

Diagram krystalizacji wobec
stałej ilości 10% $o\text{-C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$
(fragment).

T a b l i c a 7.

% wag. $m\text{-C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$	0	5	10	15	20	25	30
t pocz. kryst.	56,5°	47,6°	38,0°	31,5°	52,5°	63,0°	66,7°
t II zadrž.	—	—	—	—	—	—	—
t III zadrž.	—	25,2	25,2	25,2	25,2	25,0	—



Rys. 9.

Diagram przestrzenny układu trójskładnikowego.

Podajemy tu tylko fragment przekroju II w celu wykazania brzeżku doliny eutektycznej E_3, E .

Dwie gałęzie pierwotnej krystalizacji przecinają się w punkcie e_2 wobec 14,5% m -acetotoluidyny i temperatury 29,8°.

Wzdłuż ee_1 krystalizuje się mieszanina eutektyczna m - i o -acetotoluidyny. Przez punkty e_1, e_2, e_3 przebiega krzywa krystalizacji mieszaniny eutektycznej m - i p -acetotoluidyny. W temperaturze

25,2° przebiega prosta eutektyczna mieszaniny eutektycznej trójskładnikowej.

Wierzchołki bryły odpowiadają temperaturom krystalizacji czystych składników. Na rysunku zaznaczona jest linia 0°, odpowiadająca poziomowi 0° w skali zwykłej. Spadek powierzchni krystalizacji pierwotnej ku eutektykowi trójskładnikowemu przebiega bardzo równomiernie, co wskazuje na tworzenie się roztworów idealnych między składnikami.

DYSKUSJA WYNIKÓW.

Zbadanie równowagi stało-płynnej u izomerów aminofenoli wykazało, że przy występowaniu dwu różnych grup działających, ich wzajemna aktywność umożliwia tworzenie się roztworów idealnych. Chcąc zbadać pod tym względem izomery acetotoluidyny, badaliśmy ich zdolności reakcyjne w układach dwu- i trójskładnikowych.

Obliczyliśmy współczynniki aktywizacji dla układów dwuskładnikowych trzech izomerów acetotoluidyny oraz koncentrację w eutektykach. W tym przypadku, gdy izomery wykazałyby wzajemną aktywność, albo gdyby zachodziła asocjacja międzycząsteczkowa poszczególnych izomerów, odchylenia wyników doświadczalnych dałyby wyraźną różnicę z wynikami teoretycznymi.

Odchylenia, jakie zachodzą, wynoszą około 2 — 3%, co można z całą pewnością uważać za błąd doświadczalny. Obliczyliśmy skład molowy eutektyku trójskładnikowego na podstawie równania, analogicznego do wzoru E. Kordesa:

$$\frac{T_{\alpha} - T_e}{T_{\alpha}} : \frac{T_{\beta} - T_e}{T_{\beta}} : \frac{T_{\gamma} - T_e}{T_{\gamma}} = \gamma : \beta : \alpha$$

T_e — temp. abs. krzepnięcia eut. trójskładnikowego; T_{α} — temp. abs. krzepnięcia eut. dwuskładn. *m*- i *o*-C₉H₁₁NO; T_{β} — temp. abs. krzepnięcia eut. dwuskładn. *p*- i *m*-C₉H₁₁NO; T_{γ} — temp. abs. krzepnięcia eut. dwuskładn. *o*- i *p*-C₉H₁₁NO. α , β , γ — ułamki molowe poszczególnych eut. dwuskładn. w eut. trójskładnikowym.

Zestawiamy poniżej wyniki teoretyczne i doświadczalne, oznaczenia składu eutektyku trójskładnikowego.

	Obliczono:	Otrzymano:
<i>m</i> -acetotoluidyna	60,65% mol.	65,0% mol.
<i>o</i> -acetotoluidyna	29,61% „	27,0% „
<i>p</i> -acetotoluidyna	9,74% „	8,0% „

Obliczony skład molowy eutektyku trójskładnikowego odchyła się od wyników doświadczalnych w granicach błędu doświadczalnego. Fakty te potwierdzają tworzenie przez izomery nieaktywne roztworów idealnych. Wynika z tego, że jedynie w przypadku, gdy cząsteczki izomerów nie zawierają grup aktywnych względem siebie, mogą powstawać roztwory idealne.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Gleichgewichtsverhältnisse fest — flüssig in den Zweistoff- und dem Dreistoffsystem der drei Stellungsisomeren *ortho*, *meta* und *para*-Acetotoluidin untersucht.

Die Ergebnisse stimmen für die Eutektika der Zweistoffsysteme mit den nach der Gleichung von E. Kordes berechneten Daten überein, woraus hervorgeht, dass die Komponenten ideale Lösungen miteinander bilden.

Ebenso ergab sich Übereinstimmung des erhaltenen ternären Eutektikums mit dem theoretisch berechneten, was gleichfalls auf die Bildung von ternären idealen Lösungen hinweist.

Es wurden erhalten: im System *ortho*-, *para*-Acetotoluidin ein Eutektikum mit 33 Mol% *para*-Acetotoluidin und der eutektischen Temperatur 86,0°; im System *ortho*-, *meta*-Acetotoluidin ein Eutektikum mit 72 Mol% *meta*-A. bei 40,6°; im System *meta*-, *para*-Acetotoluidin ein Eutektikum mit 82 Mol% *meta*-A. bei 42°. Das ternäre Eutektikum enthält 65,0 Mol% *meta*-, 27,0 Mol% *ortho*- und 8,0 Mol% *para*-Acetotoluidin; sein Schmelzpunkt beträgt 25,2°.

PRZYPIŚY.

1) J. Johnston, J. Physic. Chem. 29, 882 (1925); 2) K. Hrynakowski i M. Szmyt, Z. Phys. Chem. A. 177, (1936); 3) Hollemann, Rec. Tr. Pays — Bas 27, 459 (1908); 4) E. Kordes, Z. anorg. allg. Chem. 167, 98 (1927).

JAN PAJAŁK

Zachowanie się 1-hydroksyloaminonaftalenu wobec kwasu siarkowego i solnego.

Les réactions du 1-hydroxylaminenaphtalène en présence de l'acide sulfurique ainsi que de l'acide chlorhydrique.

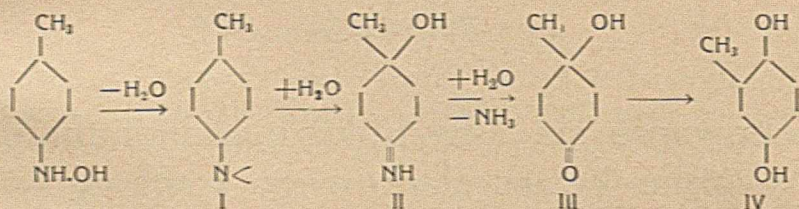
(Otrzymano 20.X.1936 r.)

Oksyaryloaminy, w których grupa hydroksylowa leży w położeniu *para* do grupy aminowej, znajdują zastosowanie jako barwniki do futer. Do tego celu używany jest również (w mieszaninie z innymi ciałami) 1-aminonaftol-4¹⁾. Spodziewałem się otrzymać ten związek z 1-hydroksyloaminonaftalenu przez przegrupowanie, jakiemu pod wpływem kwasów ulegają arylohydroksyloaminy. W wypadku 1-hydroksyloaminonaftalenu reakcję tę można by przedstawić następującym wzorem: $C_{10}H_7.NHOH = NH_2.C_{10}H_6.OH$.

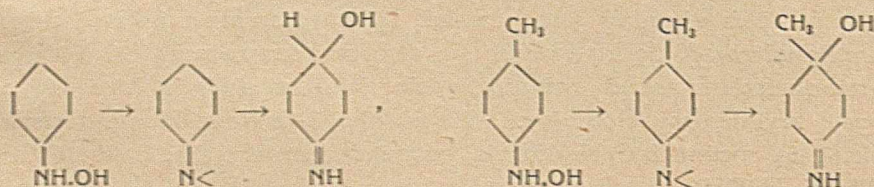
Dla przestudiowania wspomnianych wyżej przemian wszcząłem badania nad zachowaniem się 1-hydroksyloaminonaftalenu wobec kwasu siarkowego i solnego, jako czynników przegrupowujących. Niniejsza praca zawiera wyniki tych badań.

Ugrupowanie atomów, jakie znajduje się w arylohydroksyloaminach, przedstawia układ podatny dla różnorodnych przemian. Obszerne studia w tej materii zawdzięczamy głównie E. Bambergerowi^{2,3)}, który w ciągu kilkudziesięcioletniej działalności naukowej ogłosił sam lub wraz ze swymi uczniami cały szereg prac z tej dziedziny.

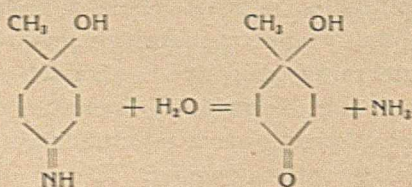
W jednej z nich⁴⁾, zatytułowanej: „Ueber den Mechanismus der Umlagerung von Arylhydroxylaminen in Amidophenole“, Bamberger stawia następującą hipotezę: arylohydroksyloaminy rozpadają się⁵⁾ z wydzieleniem cząsteczki wody na wolny rodnik, któremu nadaje on nazwę arylimidu. Arylimid, posiadając wolne dwie wartościowości, jest związkiem nadzwyczaj czynnym i w zależności od środowiska, w jakim się znajduje, daje cały szereg produktów pochodnych^{2,3)}. Między innymi pod działaniem rozcieńczonego gorącego kwasu siarkowego zachodzi w nim reakcja przegrupowania na odpowiednią *p*-oksyaminę; i tak fenylenohydroksyloamina daje w tych warunkach *p*-aminofenol (w 70%⁶⁾). Taki bieg reakcji można nazwać typowym dla fenylohydroksyloamin, nie podstawionych w położeniu *para* do grupy hydroksyloaminowej. Ulega on jednak zmianie, jeżeli położenie *para* nie jest wolne. Wówczas powstaje kolejno⁷⁾: imid (I), imidochinol (II), chinol (III), w końcu hydrochinon (IV).



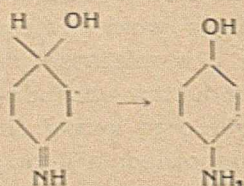
Przyczynę tego upatruje Bamberger w różnicy między ruchliwością atomu wodoru, a grup większych i cięższych, które w związkach podstawionych w położeniu *para* jego miejsce zajmują³⁾. Tak bowiem z podstawionych, jak i z niepodstawionych w położeniu *para* arylohydroksyloamin powstaje w pierwszym momencie, według przypuszczeń Bambergera⁴⁾, arylimid, a z niego odpowiedni imidochinol:



Jednak, podczas gdy w związkach, podstawionych w położeniu *para*, aryloimidochinol na skutek małej ruchliwości grupy podstawiającej jest formą dostatecznie trwałą, by mogła zająć reakcja hydrolytycznego odszczepienia amoniaku:



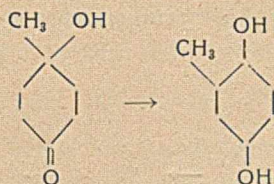
to w związkach, zawierających wodór w tym położeniu, ulega on tak szybkiemu przegrupowaniu w myśl reakcji:



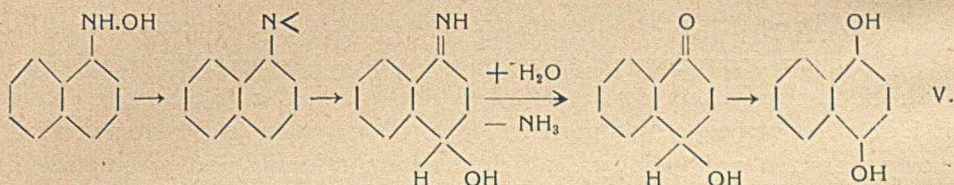
że odszczepienie amoniaku nie zachodzi, zwłaszcza jeżeli przegrupowanie odbywa się na gorąco.

Innymi słowy z badań Bambergera wynika, iż w związkach, nie podstawionych w położeniu *para* przegrupowanie idzie do *para* amino-

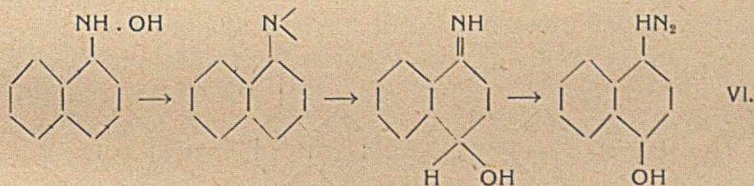
fenoli, w podstawionych tworzy się ostatecznie odpowiedni hydrochinon wskutek dalszego przegrupowania chinolu, w myśl wzoru:



Przyjmując schemat Bambergera, przemiany, jakim według moich badań ulega 1-hydroksyloaminonaftalen pod działaniem gorącego rozcieńzonego kwasu siarkowego, można przedstawić następującymi wzorami:



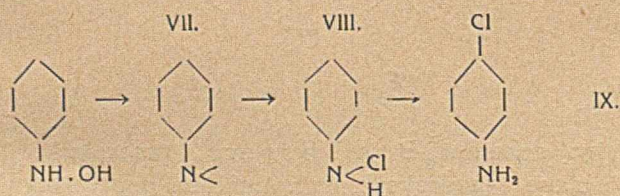
Jako produkt główny powstaje tu bowiem 1,4-dwuoksynaftalen; a więc w tym przypadku, aczkolwiek położenie *para* jest wolne, reakcja zachodzi analogicznie do związków, mających położenie to podstawione¹⁰⁾. Obok 1,4-dwuoksynaftalenu powstają niewielkie ilości 1-amino-4-oksynaftalenu według wzorów:



Że dwuoksynaftalen 1,4 nie powstaje tu na drodze wtórnego hydrolytycznego działania wody na utworzony przez przegrupowanie 1-amino-4-oksynaftalen, co mogłoby się dzieć w myśl wzoru: $\text{OH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{OH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH} + \text{NH}_3$, świadczy wynik osobno przeprowadzonego doświadczenia, w którym chlorowodorek 1-amino-4-oksynaftalenu, ogrzewany przez 1 godzinę do wrzenia z 20 %-owym kwasem siarkowym, nie wykazał przekształcania się w 1,4-dwuoksynaftalen.

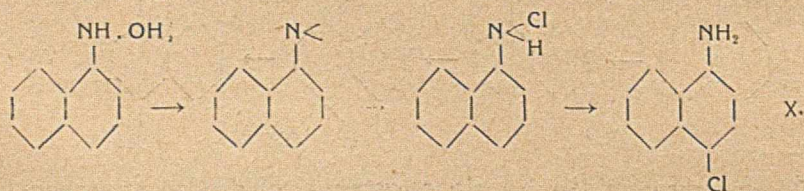
F. Fabrowicz i W. Leśnianański¹¹⁾, podają, że 1-hydroksyloaminosulfonaftalen -6 i -7 pod wpływem kwasu solnego dają 1-amino-4-oksy-6 lub 7-sulfonaftaleny z dużą wydajnością, a więc, że w tym razie przegrupowanie, zachodzące pod wpływem kwasu solnego, doprowadza do *p*-oksyaminy.

Badania Bambergera^{12, 13)}, dokonane głównie na hydroksyloaminach, zawierających pierścień benzenowy, wskazują, że pod wpływem kwasu solnego fenylhydroksyloaminy ulegają zmianom, które obrazują następujące wzory:



I tutaj jako pierwsze stadium przyjmuje Bamberger tworzenie się aryloimidu (VII), który przyłącza cząsteczkę HCl, tworząc egzochloroanilinę (VIII); egzochloroanilina zaś przegrupowuje się w *p*-chloroanilinę (IX).

Mogłem przypuszczać, iż zachowanie się 1-hydroksyloaminonaftalenu będzie podobne do związków, opisanych przez Fabrowicza i Leśnińskiego, ponieważ związki te posiadają jako rdzeń podstawowy pierścień naftalenowy. Podjąłem zatem badania nad przemianami zachodzącymi w 1-hydroksyloaminonaftalenie pod wpływem kwasu solnego. Jak udało mi się stwierdzić, 1-hydroksyloaminonaftalen w warunkach, przeze mnie dla doświadczenia obranych, zachowuje się jednak podobnie do innych badanych przez Bambergera fenylhydroksyloamin. Jako główny produkt reakcji powstaje bowiem 4-chloronaftyloamina-1. Przemiany, jakie podczas tego zachodzą, można za Bambergera przedstawić następującymi wzorami:



W ostatecznym wyniku pracy zbadałem zachowanie się 1-hydroksyloaminonaftalenu wobec kwasu siarkowego i solnego. Działalem 10 do 30 %-owym kwasem siarkowym na 1-hydroksyloaminonaftalen w zawiesinach wodnych o różnej gęstości i w roztworach: alkoholowym i eterowym. Rozpoczynając w różnych temperaturach i stosując rozmaity czas działania, kończyłem reakcję, ogrzewając roztwór do wrzenia. Stale spostrzegałem tworzenie się dość znacznej ilości smół obok 1,4-dwuoksy-naftalenu, jako głównego produktu reakcji. 1-amino-4-oksynaftalen powstaje jedynie w małych ilościach.

Kwas solny stosowałem również o różnej mocy, 10 — 35 %-owy, w granicach temperatur $+3^{\circ}$ do $+20^{\circ}$. Obok pewnej ilości smolistych

anieczyszczeń stwierdziłem powstawanie 1-amino-4-chloronaftalenu. Nie zauważyłem natomiast powstawania 1-amino-4-oksynaftalenu.

Stosując warunki, jakie podaję w części doświadczalnej, zdołałem uzyskać w opisywanych procesach optimum wydajności.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Produktem wyjściowym w moich doświadczeniach był 1-hydroksyloaminonaftalen, który otrzymywałem metodą, podaną przez R. Willstättera i H. Kubli¹⁴). Polega ona na redukcji α -nitronaftalenu kwaśnym siarczkim amonowym w roztworze alkoholowym w temperaturze 0°—10°.

40 g α -nitronaftalenu rozpuszczałem w 1 litrze alkoholu (ok. 80 % wego) i nasycałem w temperaturze 0° do +10° gazowym amoniakiem aż przyrost ciężaru wyniósł ok. 140 g. Wówczas w tej samej temperaturze wprowadzałem silny strumień siarkowodoru. Podczas nasycania H₂S część α -nitronaftalenu wydziela się z roztworu w formie kryształków. (To nie zachodzi, jeśli do rozpuszczania α -nitronaftalenu używa się alkoholu 96 % wego). W miarę redukcji wydzielone kryształy ulegają rozpuszczeniu, zwłaszcza gdy się od czasu do czasu zawiesinę miesza. Skoro wszystko się rozpuści, redukcja jest skończona. Wówczas przyrost ciężaru po nasyczeniu siarkowodorem wynosi ok 110 g. Roztwór alkoholowy, zawierający 1-hydroksyloaminonaftalen, wlewałem dla wydzielenia tegoż związku do 2,400 cm³ wody o temp. +5°. Wydzielony krystaliczny osad po odstawieniu się odsączałem i przemywałem zimną wodą. W stanie wilgotnym i bez oczyszczania używałem go do dalszych badań.

A. Przegrupowanie pod działaniem rozcieńczonego kwasu siarkowego. 1,4-dwuoksynaftalen (V). 1-hydroksyloaminonaftalen w ilości, uzyskanej z 20 g α -nitronaftalenu, rozpuściłem w 100 cm³ alkoholu (96%-go) o temp. 50°. Roztwór ten wlałem porcjami do 300 cm³ 20%-owego wrzącego kwasu siarkowego i ogrzewałem pod chłodnicą zwrotną ok. 15 min do wrzenia; po ostygnięciu odlałem roztwór od smolistych zanieczyszczeń i z nałożonym na kolbę lejkiem dla odcięcia dostępu powietrza odpedziłem alkohol, a roztwór zagęściłem do objętości 150 cm³. Gorący roztwór natychmiast przesączyłem; z przesączu po oziębieniu wypadł osad, który odsączyłem i przemyłem wodą. Uzyskałem 6,3 g suchego przetworu o p. t. 169°. (35% wydajności teor.). Dla oczyszczenia 1,4-dwuoksynaftalenu do analizy, poddałem uzyskany materiał krystalizacji z 20-krotnej ilości wody; po dwurazowej krystalizacji posiadał już stały p. t. 192°¹⁵).

Analiza: Z 0,1998 g subst., suszonej w 78° w próżni nad P₂O₅, — 0,5570 g CO₂ i 0,0934 g H₂O. Z 0,1403 g subst. — 0,3905 g CO₂ i 0,0650 g H₂O.

C₁₀H₈O₂. Oblicz.: C 75,00%, H 5,00%; znal.: C 76,03% i 75,90%, H 5,19% i 5,14%.

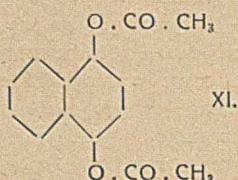
Materiał przekrystalizowałem ponownie z toluenu. Po krystalizacji p. t. 192° zmianie nie uległ.

Analiza: Z 0,1348 g subst., suszonej w próżni w 86°, — 0,3754 g CO₂ i 0,0629 g H₂O. Znal.: C 75,95%, H 5,19%.

Jak widać ponowna krystalizacja już składu elementarnego nie zmieniła. Związek okazuje wszystkie cechy 1,4-dwuoksynaftalenu; ogrzewany

w roztworze wodnym z α -naftochinonem w stosunku drobiny na drobinę, łączy się z nim na α -naftochinhydrone¹⁶⁾; z roztworem FeCl_3 lub $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ utlenia się na α -naftochinon. Jest koloru białego; na powietrzu zmienia barwę na niebiesko-szarą. Z wody krystalizuje się w postaci drobnych, pod mikroskopem widocznych igiełek. Rozpuszcza się dobrze w alkoholu, eterze, kwasie octowym; słabo w toluenie i benzenie; prawie zupełnie jest nierozpuszczalny w dwusiarczku węgla i ligroinie¹⁷⁾. Zgodnie z wzorem (V) daje dwuacetylo pochodną.

Dwuacetylo pochodna 1,4-dwuoksynaftalenu (XI). 1 g 1,4-dwuoksynaftalenu, rozarty z 3 g octanu sodu bezwodnego, ogrzewałem z 14 cm³ bezwodnika octowego do wrzenia przez pół godziny pod chłodnicą



zwrotną. Po ostygnięciu wlałem ciec do 25 cm³ wody. Skoro bezwodnik kwasu octowego rozłożył się, ogrzałem mieszaninę do wrzenia i przesączyłem na gorąco. Do przesączu dodałem 50 cm³ wody; po oziębieniu wypadł biały osad (0,8 g), który, przekrystalizowany dwukrotnie z alkoholu, miał niezmienny p. topl. 128—129^o 18).

Analiza: Z 0,1807 g subst. suszonej w 78^o w próżni,—0,4570 g CO₂ i 0,0840 g H₂O. C₁₄H₁₂O₄. Oblicz.: C 68,84%, H 4,92%. Znal.: C 68,97%, H 5,16%.

1-amino-4-oksynaftalen (VI). Powstający obok 1,4-dwuoksynaftalenu 1-amino-4-oksynaftalen wydzieliłem z osobnej próbki. Do redukcji użyłem 40 g α -nitronaftalenu. Tok postępowania podczas redukcji i przegrupowania stosowałem taki sam, jak opisałem poprzednio, aż do momentu odpędzenia alkoholu i zagęszczenia roztworu, zawierającego produkty przegrupowania w roztworze kwasu siarkowego. Roztwór ten zagęściłem do objętości ok. 300 cm³ i zadałem 200 cm³ stężonego HCl. Wydzielony po upływie pół godziny osad odsączyłem, rozpuściłem w 20-krotnej ilości gorącej wody; wytrącony po ostygnięciu osad odsączyłem, a przesącz zadałem kwasem solnym. Otrzymałem 2 g związku; oczyściłem go, jeszcze dwukrotnie rozpuszczając w wodzie i zadając kwasem solnym. Uzyskałem 0,9 g materiału, w którym oznaczyłem węgiel i wodór.

Analiza: Z 0,1509 g subst., suszonej w 86^o w próżni—0,3417 g CO₂ i 0,0706 g H₂O. C₁₀H₁₀NClO. Oblicz.: C 61,54%, H 5,13%. Znal.: C 61,76%, H 5,20%.

Związek otrzymany zawierał azot i chlor; z jego stężonego roztworu wodnego po zadaniu kwasem siarkowym po pewnym czasie opada krystaliczny osad, nie zawierający chloru, a zawierający siarkę (chlorowodorek przechodzi w siarczan); związek utlenia się na α -naftochinon. Po-

wyższe własności, skład elementarny i p. topl. 280° (czysty chlorowodorek 1-amino-4-oksynaftalenu topi się z rozkładem w 280°) dowodzą, że ma się tu niewątpliwie do czynienia z chlorowodorkiem 1-amino-4-oksynaftalenu.

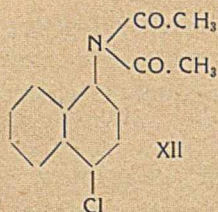
B. *Przegrupowanie pod działaniem kwasu solnego. 1-amino-4-chloronaftalen (X).* 1-hydroksyloaminonaftalen w ilości, otrzymanej z 20 g α -nitronaftalenu¹⁹), rozpuściłem w 100 cm³ alkoholu (96%-owego) o temperaturze 50°. Roztwór ten wlałem mieszając cienkim strumieniem do 200 cm³ kwasu solnego ($d=1,19$) o temp. 20°. Mieszanie prowadziłem jeszcze przez 15 min., po czym pozostawiłem na 12 godzin. Wydzielony osad odsączyłem i po odciśnięciu na lejku rozłożyłem do suszenia. Suchy przetrwór ważył 16,5 g (70% wyd. teor.) i miał p. topl. 255°. Celem przygotowania materiału do analizy 4 g otrzymanego produktu oczyściłem przez rozpuszczenie w 100 cm³ wody, przesączenie i zadanie 10 cm³ stęż. HCl. Operację tę powtórzyłem dwukrotnie. Uzyskałem 1,6 g materiału w formie krystalicznej, barwy białej z odcieniem różowym o p. t. 271°.

Analiza ²⁰): Z 0,1307 g subst. suszonej w 140°, — 0,2707 g CO₂ i 0,0507 g H₂O
Z 0,0410 g subst. suszonej w 140°—2,51 cm³ N₂ w 22° i 736 mm Hg, temp. barom. 23°.
Na chlorowódor, pochodzący ze spalenia 0,0185 g subst. suszonej w 140°, zużyto 3,288 g roztworu AgNO₃, którego 1 g — 0,0017555 g Cl.

— C₁₀H₉Cl₂N. Oblicz.. C 56,34%; H 4,23%; N 6,57%; Cl 32,86%. Znal. C 56,48%; H 4,31%
N 6,64%; Cl 31,20%

Otrzymany związek posiada wszystkie własności chlorowodoru 1-amino-4-chloronaftalenu. Nadmiar amoniaku wydziela z jego wodnego roztworu wolną 4-chloro-1-naftyłaminę, która, przekrystalizowana z ligroiny, okazuje p. t. 98°²¹). Chlorowodorek jej dwuazuje się; produkt dwuazowania, wlany do wrzącego wodnego roztworu chlorku miedziawego i kwasu solnego (według Sandmayera), wymienia grupę aminową na chlor. Powstaje wówczas 1,4-dwuchloronaftalen, który, przekrystalizowany z mieszaniny alkoholu i kwasu octowego (1 cz. alkoholu na 1 cz. kwasu oct. lod.) posiada p. topl. 66°. Chlorowodorek 1-amino-4-chloronaftalenu, ogrzewany z bezwodnikiem kwasu octowego i octanem sodu, daje dwuacetylopochoďną.

Dwuacetylopochoďna 1-amino-4-chloronaftalenu. (XII). 3 g chlorowodoru 1-amino-4-chloronaftalenu roztarłem z 9 g bezwodnego octanu sodowego i pod chłodnicą zwrotną ogrzewałem z 60 cm³ bezwodnika octowego przez 1 godz. do wrzenia. Oziębioną ciecz wlałem do 100 cm³ wody. Po rozłożeniu się bezwodnika octowego ogrzałem mieszaninę do wrzenia i odbarwiłem roztwór tego acetyloproduktu 2 g węgla aktywnego. Z przesączu po ostygnięciu wypadł krystaliczny związek. Po odsączeniu ważył 1,9 g. Przekrystalizowany ponownie z 25 cm³ 70%-owego kwasu octowego, okazywał stały punkt topl. 135°.



Analiza: Z 0,1890 g subst. suszonej w 122° — 0,4469 g CO₂ i 0,0787 g H₂O. Z 0,0490 g subst. suszonej w 122° — 2,44 cm³ N₂ (22° i 736 mm Hg, temp. barom. 24⁰). Na chlorowódor, pochodzący ze spalenia 0,0411 g subst., suszonej w 123° zużyto 3,138 g roztworu AgNO₃, którego 1 g — 0,0017555 g Cl.

C₁₄H₁₂O₂NCl: Oblicz.: C 64,36%; H 4,60%; N 5,36%; Cl 13,41⁰. Znal.: C 64,48%; H 4,62%; N 5,40%; Cl 13,40%.

Dwuacetylopochozna 1-amino-4-chloronaftalenu jest ciałem białym o słabym odcieniu żółtawym, topnieje w 135° bez rozkładu.

Pracę niniejszą rozpocząłem pod kierunkiem prof. Dr. W. Leśnianańskiego w laboratorium Zakładu Technologii Chemicznej Organicznej Polit. Lwowskiej, a wykończyłem w laboratorium Katedry Technologii Rolniczej w Dublinach, korzystając z uprzejmości p. Dr. A. Tychowskiego. Na tym miejscu składam Im za to serdeczne podziękowanie.

Dublany k/Lwowa
Politechnika Lwowska
Stacja Badania i Oceny Futur.

Zusammenfassung.

Verfasser untersuchte das Verhalten des 1-Hydroxylamin-naphtalins gegen verdünnte Schwefel- und Salzsäure. Est wurde festgestellt, dass 1-Hydroxylamin-naphtalin bei Siedetemperatur mit Schwefelsäure behandelt als Hauptprodukt 1,4-Dioxynaphtalin neben kleinen Mengen des 1-Amino-4-oxynaphtalins und ziemlich viel Pech liefert.

Die Wirkung der Salzsäure auf 1-Hydroxylamin-naphtalin in alkoholischer Lösung führt zum 1-Amino-4-chlornaphtalin. Der Prozess verläuft mit guter Ausbeute.

Dublany bei Lwów
Technische Hochschule
Pelzuntersuchungsstation

PRZYPISY.

1) P. Friedländer, Fortschr. 12, 549 D. R. P. 286339; 2) E. Bamberger, A. 390, 131 (tamże zestawienie literatury); 3) E. Bamberger, A. 424, 234, 297 (tamże zestawienie literatury); 4) E. Bamberger, B. 33, 3600; 5) Rozpad taki zachodzi

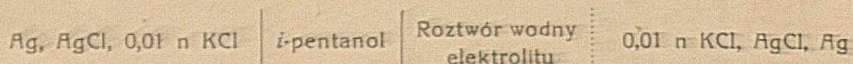
szczególnie pod wpływem kwasów, ale również w wodzie: B 33, 116, A. 316, 299, a także pod wpływem alkaliów: B. 33, 118, 273, 1940, A. 390, 134, nota 2, lub nawet przy ogrzewaniu na sucho: B. 27, 1550, A. 390, 135; 6) E. Bamberger, A. 390, 134; 7) E. Bamberger, B. 33, 3615; 8) E. Bamberger, B. 33, 3608; 9) Które poparł między innymi przez wyosobnienie *m*-ksyloimidochinolu B. 35, 3887; 10) Podobną rzecz obserwował Bamberger na fenylohydroksyloaminach: B. 33, 3609; 11) F. Fabrowicz i W. Leśniański, Roczniki Chem. 11, 697 (1931); 12) E. Bamberger, B. 28, 251, A. 424, 297; 13) E. Bamberger, H. Bisdorf i B. Szolayski, B. 32, 210; 14) R. Willstätter i H. Kubli, B. 41, 1936; 15) Zgodne z oznaczeniem L. Wollffa, A. 399, 279; 16) Groves, A. 168, 359; 17) Russig, J. pr. Chem. (2) 62, 32 (1900); 18) O. Korn, B. 17, 3024; 19) W tym wypadku można dla wydzielenia wlać po redukcji roztwór 1-hydroksyloaminonaftalenu do 1200 cm³ zimnego, nasyconego roztworu soli kuchennej; 20) Oznaczeń azotu dokonałem metodą B. Bobrańskiego i E. Suchardy: Roczniki Chem. 8, 290 (1928). Oznaczeń chloru — metodą B. Bobrańskiego: Roczniki Chem. 11, 301 (1931); 21) Reverdin i Crepieux, B. 33, 682.

Napięcia elektryczne na granicy dwu ciekłych faz. V.:

Sur les tensions électriques dans la zone du contact de deux phases liquides. V.

(Otrzymano 27.XI.1936).

W niniejszej pracy postanowiłem zbadać, czy napięcia elektryczne, powstające na granicy dwu ciekłych faz z udziałem pewnego elektrolitu, są wielkościami addytywnymi, złożonymi z dwu innych wielkości stałych i charakterystycznych dla obu jonów, wchodzących w skład danego elektrolitu. W tym celu użyłem do pomiarów soli potasu z chlorowcami i soli sodu z chlorowcami. Obecnie jedną z faz płynnych był roztwór wodny danego elektrolitu, drugą zaś alkohol *i*-amyłowy. Schemat układu badanego należy do typu I, opisanego poprzednio¹⁾, i przedstawia się następująco:



Aparatura pomiarowa i sposób mierzenia były takie same, jak w pracach III i IV pod tym samym tytułem²⁾.

Wyniki pomiarów przedstawiam w tabl. 1 oraz na rys. 1, 2, 3. Ste-

T a b l i c a 1.

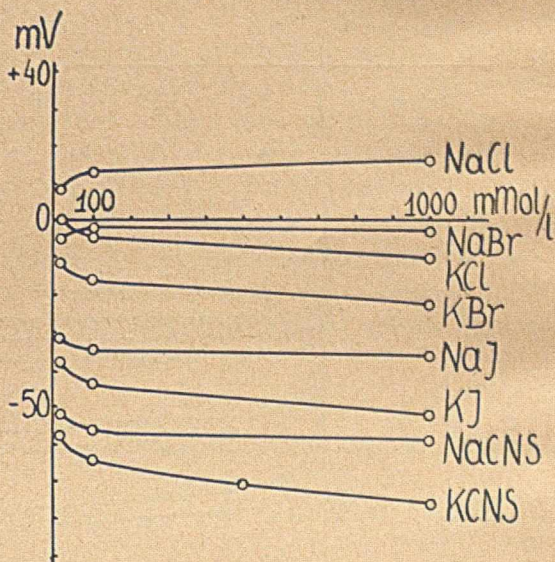
Stężenie w m Mol/l.	N a p i ę c i e							
	KCl	NaCl	KBr	NaBr	KJ	NaJ	KCNS	NaCNS
1000	-8	+14	-22	-3	-53	-36	-76	-59
500	-	-	-	-	-	-	-71	-
100	-4	+14	-15,5	-3	-44	-35	-65	-56
50	-	-	-	-	-	-	-62	-
10	0	+8	-11	-5	-38	-32	-58	-52
5	-	-	-	-	-	-	-53	-
1	+0,5	+6	-9,5	-5	-28	-24	-49	-43
0,5	-	-	-	-	-	-	-40	-
0,3	+2	-	-	-	-	-	-	-
0,1	+6	+4	-5,5	-1,5	-17	-14	-31	-27
0,05	+5	-	-	-	-	-	-	-
0,01	+1	+2	-2	<0	-6	-5	-13	-9

żenie soli jest podane w milimolach (mMol) na litr w pierwszej kolumnie tabeli i na wykresie na osi odciętych; w dalszych kolumnach tabeli i na osi rzędnych wykresów znajdują się wielkości napięć elektrycznych w miliwoltach (mV). Znak napięcia odpowiada tej elektrodzie, której roztwór graniczy z fazą alkoholową. Wykresy 1, 2, 3 mają skalę stężeń (na osi odciętych) kolejno 10-krotnie zwiększoną.

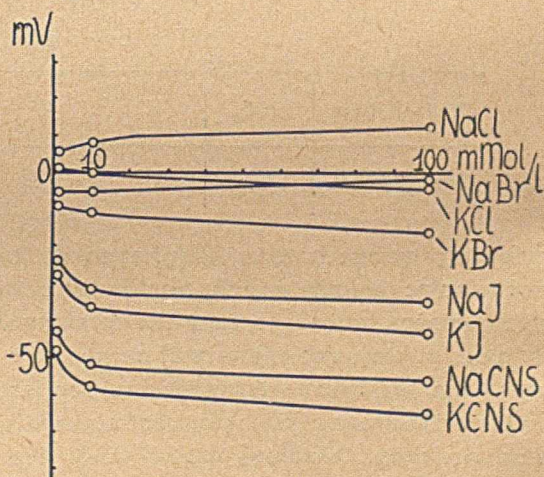
W jednej z poprzednich prac²⁾ mówiłem już o związku, jaki, na podstawie rozważań teoretycznych³⁾, winien istnieć między promieniami jonów a napięciami elektrycznymi na granicy dwu ciekłych faz. W tabelicy 2 podaję długość promieni tych jonów (w jednostkach Angströma), które wchodziły w skład soli, używanych przeze mnie w niniejszej pracy. Są to tak zwane skuteczne promienie jonowe, obliczone z danych krystalograficznych przez Zachariasena⁴⁾.

W tabelicy 3 podaję jeszcze ruchliwości tych samych jonów w temperaturze 18°⁵⁾.

Wszystkie krzywe na załączonych rysunkach dążą przy małych stężeniach soli do zera, co oznacza, że napięcie elektryczne między czystą wodą i alkoholem *t*-amylowym, przy użyciu elektrod porównawczych, otoczonych roztworem chlorku potasu, wynosi ≈ 0 ; jest to możliwe tylko dzięki temu, że w takich warunkach nigdzie nie wytwarza się potencjał



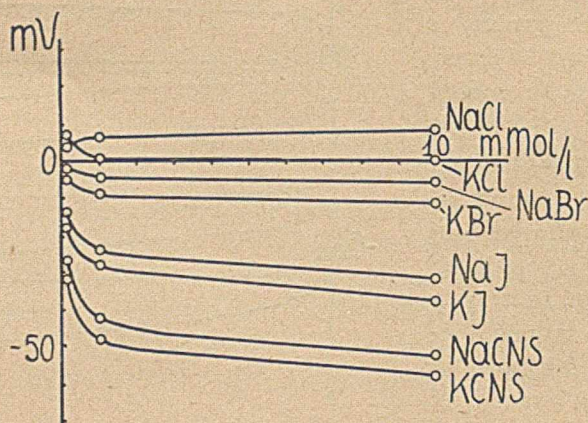
Rys. 1.



Rys. 2.

T a b l i c a 2.

Rodzaj jonu	Na'	K'	Cl'	Br'	J'	CNS'
Promień	0,98	1,33	1,81	1,96	2,19	?



Rys. 3.

T a b l i c a 3.

Rodzaj jonu	Na'	K'	Cl'	Br'	J'	CNS'
Ruchliwość	43,5	64,6	65,5	67	66,5	56,6

dyfuzyjny wobec bardzo podobnych do siebie ruchliwości jonów K' i Cl'. Porównując wyniki moich pomiarów z tablicą wymiaru promieni jonowych, można zauważyć, że w takich samych stężeniach różnych soli wpływ anionu (w kierunku ujemnym) na napięcie elektryczne na granicy dwu ciekłych faz, jest tym większy im większy jest jego promień; wpływ kationu (w kierunku dodatnim) natomiast okazuje się tym większy, im mniejszy jest jego promień. Według poglądów B. Kamińskiego⁶⁾ jony będą tym łatwiej przenikały z fazy o dużej stałej dielektrycznej (woda) do fazy o mniejszej stałej dielektrycznej (alkohol), im mniejsza jest gęstość ich ładunku elektrycznego, czyli im większy ich promień. Ponieważ aniony chlorowców mają promienie większe od kationów sodu i potasu, przeto w obecności soli chlorowcowych potasu i sodu faza alkoholowa ładuje się ujemnie i to tym silniej, im anion czynny ma większy promień — co znajduje pełne potwierdzenie w doświadczeniu.

Jeśli chodzi o kationy, to będą one tym skuteczniej przeciwdziałały przenikaniu anionów do fazy alkoholowej, im większa jest gęstość ich ładunku; czyli im promień ich jest mniejszy. W obecności soli sodowych faza alkoholowa będzie się zatem łądowna mniej ujemnie, niż w obecności soli potasowych. Dodatni przebieg krzywej napięć, odpowiadającej chlorkowi sodu, tłumaczy się zupełnie prosto tym, że z drugiej strony fazy alkoholowej znajduje się roztwór chlorku potasu, otaczający elektrodę, którego kation działa na cały układ w kierunku odwrotnym (por. schemat na początku pracy).

Jeśliby napięcia elektryczne na granicy dwu ciekłych faz były wielkościami addytywnymi, w takim razie różnice napięć odpowiednio dobranych par soli winny być przy tym samym stężeniu sobie równe. Różnice te podaje w tablicy 4.

T a b l i c a 4.

Stężenie w m Mol/l	ΔV									
	KCNS- -NaCNS	KJ- -NaJ	KBr- -NaBr	KCl- -NaCl	KCNS- -KJ	NaCNS- -NaJ	KJ- KBr	NaJ- -NaBr	KBr- -KCl	NaBr- -NaCl
1000	- 17	- 17	- 18	- 22	- 22	- 23	- 31	- 32	- 14	- 17
100	- 9	- 9	- 12,5	- 18	- 21	- 21	- 28,5	- 33	- 11,5	- 17
10	- 6	- 6	- 6	- 8	- 20	- 20	- 27	- 27	- 11	- 13
1	- 6	- 4	- 4,5	- 5,5	- 21	- 19	- 18,5	- 19	- 10	- 11
0,1	- 4	- 3	- 4	+ 2	- 14	- 13	- 11,5	- 12,5	- 11,5	- 11,5
0,01	- 4	- 1	- 4	- 1	- 7	- 4	- 4	- 5	- 3	- 3

Jak wynika z tablicy, pary soli są tak ze sobą dobrane, że w razie spełnienia addytywności, udział jednego z jonów winien się przy tworzeniu różnicy znieść. Pierwsze cztery kolumny tablicy winny zatem przedstawiać różnicę udziału w napięciu między jonem potasu i jonem sodu w poszczególnych stężeniach soli; kolumna piąta i szósta różnicę w działaniu między jonami CNS' i J'; siódma i ósma różnicę wpływu jonu J' i jonu Br', a wreszcie dziewiąta i dziesiąta kolumna różnicę wpływu jonu Br' i jonu Cl'. Na podstawie obliczonych różnic widać, że założenie addytywności jest zupełnie dobrze spełnione dla rodanków, jodków i bromków, w przypadku natomiast chlorków występują wyraźne odchylenia od addytywności, zwłaszcza w większych stężeniach. Różne wielkości ruchliwości poszczególnych jonów nie mogą być przyczyną tego odchylenia, ponieważ przy tworzeniu różnic udział ich w napięciu albo znosi się albo pozostaje ten sam w każdej z porównanych różnic. Czynniki, wpływającymi zakłócająco na addytywność mierzonych napięć, mogą być natomiast różny stopień asocjacji w fazie alkoholowej lub też solwatacji

w obu fazach. Napięcia, wywołane obecnością chlorku potasu na granicy faz, są zresztą bodaj że najtrudniejsze do zmierzenia i ustalają się najgorzej.

Znamiennym jest także, że różnice napięć, podane w kolumnie siódmej i ósmej, są mniej więcej dwa razy większe od różnic napięć w kolumnie dziewiątej i dziesiątej, jeśli wziąć stężenie 10 mMol na litr jako najodpowiedniejsze do porównania. Są to, przy założeniu addytywności napięć, różnice w działaniu między jonami J' i Br' oraz różnice wpływu jonów Br' i Cl' . Różnica długości promieni jonów jodu i bromu jest natomiast tylko około półtora razy większa od różnicy długości promieni jonów bromu i chloru. Nie jest wykluczone, że przyczyną tej niezgodności obu stosunków jest różny stopień deformacji anionu przez kation w podwójnej warstwie elektrycznej na granicy faz, ponieważ większej deformacji pod wpływem tego samego kationu ulegną jony o większym promieniu.

Streszczenie.

Zmierzyłem napięcia elektryczne na granicy faz: między alkoholem *l*-amyłowym i wodnym roztworem rodanków, jodków, bromków i chlorków potasu i sodu. Elektrody porównawcze składały się z chlorku srebra, otoczonego 0,01n roztworem chlorku potasu. Wyniki pomiarów są przedstawione na wykresach i w tabl. 1. Celem pracy było zbadanie, czy napięcie elektryczne, wytwarzające się na granicy dwu ciekłych faz z udziałem wymienionych soli, są wielkościami addytywnymi w stosunku do jonów, wchodzących w skład tych soli. Założenie addytywności zostało zbadane przez obliczenie różnic między napięciami elektrycznymi, podanymi w tabl. 1, i porównanie tych różnic z sobą (tabl. 4). Addytywność napięć w stosunku do jonów, wchodzących w skład badanych soli, jest dość dobrze spełniona, zwłaszcza w stężeniach 10 mMol/l wody; w tych warunkach stężenie soli w fazie wodnej jest takie same, jak w roztworze chlorku potasu, otaczającym elektrody porównawcze.

Pracownia Chemiczna
Gimn. im. Sulkowskich w Rydzynie.

S u m m a r y.

Electric potentials at the interface of two liquid phases have been measured. The liquid phases consisted of: 1) isoamyl alcohol and 2) aqueous solutions of potassium and sodium halides and thiocyanates. Silver chloride electrodes in 0,01n solution of KCl have been used as reference electrodes. The results are represented in table 1 and on figures 1, 2, 3. The potentials proved to be additive magnitudes with

respect to the ions of the salts. This property of the electric potentials at the interface of two liquid phases has been tested by calculating the differences between the potentials caused by different salts (table 4). The best agreement has been found at the concentration of 10 milimol of the salts per one liter of water, that is when the concentration of the salt in the aqueous phase and the concentration of the solution of potassium chloride surrounding the reference electrode were the same. At other concentrations the agreement is worse, especially in the case of potassium chloride at higher concentrations.

P R Z Y P I S Y.

- 1) K. Karczewski, *Roczniki Chem.* **16**, 69 (1936); 2) K. Karczewski, *Roczniki Chem.* **16**, 254 (1936); 3) Bjerrum i Larsson, *Z. Phys. Chem.* **127**, 358 (1927) Farkas, *Z. Elektrochem.* **38**, 655 (1932); 4) O. Hassel, *Kristallchemie*, 32 (1934); 5) C. Drucker i E. Proskauer, *Physik.—Chem. Taschenb.* 467 (1932); 6) B. Kamiński, *Z. Phys. Chem. (A)* **147**, 288 (1930). (A) **158**, 441 (1932).
-

Izotermy pary i linia skraplania dwutlenku węgla. VIII.

Les isothermes de vapeur et la ligne de condensation du dioxyde de carbone VIII.

(Otrzymano 30.XI.1936 r.).

Równanie zasadnicze dla stanu gazowego ¹⁾:

$$\left(p + \frac{a}{w^2} - \frac{f(w)T}{w^2} \right) (w - b) = RT \quad (1)$$

$$f(w) = A + \frac{B}{w} + \frac{C}{w^2} + \dots \quad (2)$$

różni się od równania v. d. Waalsa dodatkiem ciśnienia odpychającego: $-\frac{f(w)T}{w^2}$, w którym funkcja objętości, $f(w)$, jako nieznana, ma postać szeregu (2); z powodów, jakie przytoczyłem w komunikatach poprzednich ¹⁾, skróciłem szereg (2) do postaci:

$$f(w) = A + B \frac{w-b}{w^2} \quad (3)$$

Wyliczone z pomocą równań (1) i (3) ciśnienia dla tlenku węgla zgadzały się z dokładnością do 1% z wynikami doświadczalnymi w granicach temperatur od -50° do $+200^{\circ}$ i ciśnien do 800 atm. W jeszcze niższych temperaturach odstępstwa stawały się zbyt duże; także punkt krytyczny nieco odbiegał od znalezionej doświadczalnie. Dla obszarów przeto, leżących w bliskości punktu krytycznego, skrót (3) nie wystarcza; należy wziąć więcej wyrazów w szeregu (2).

Aby jednocześnie uniezależnić się od wartości b , której drobna już niedokładność spowodować może duże różnice w wyliczonych ciśnieniach, rozwinąłem oba równania (1) i (2) we wspólny szereg:

$$p = RT \left\{ \frac{1}{w} + \frac{M}{w^2} + \frac{N}{w^3} + \frac{P}{w^4} + \frac{Q}{w^5} + \frac{S}{w^6} + \dots \right\} \quad (4)$$

w którym:

$$M = \left(b + \frac{A}{R} - \frac{a}{RT} \right); N = b^2 + \frac{B}{R}; P = b^3 + \frac{C}{R}; Q = b^4 + \frac{D}{R}; \\ S = b^5 + \frac{E}{R}; \text{ itd.} \quad (5)$$

Tylko M zależy od temperatury; pozostałe natomiast współczynniki są od niej niezależne i mają wartości *niezmiennie* dla wszystkich izoterm danego gazu. Współczynniki te, zwane w literaturze *wirtualnymi*, były przed-

miotem licznych rozważań teoretycznych²⁾, które jednak nie doprowadziły do rozwiązań, umożliwiających wyliczenia.

Wziąłem 6 wyrazów szeregu (4) z 5 współczynnikami M, N, P, Q , i S ; do ich wyliczenia należy mieć 5 pomiarów na izoterme T . Aby zwiększyć dokładność zastosowałem 5- cyfrowe logarytmy.

Jako gaz wybrałem dwutlenek węgla, a specjalnie jego *obszar pary i linię skraplania*, obszar ten bowiem przedstawia dużą wartość teoretyczną. Fazę ciekłą, wyjątkowo trudną do wyliczeń, pozostawiłem na razie na uboczu.

Za podstawę wyliczeń przyjąłem pomiary Λ magata²⁾, wykonane w 1892 r.; nie są one bez błędów, ale mają duży zasięg; dopełniłem je pomiarami Keesoma³⁾ i współpracowników. Wybrałem izotermę 32°, leżącą tuż ponad izotermą krytyczną (31°). Z pomocą rachunku wyznacznikowego otrzymałem następujące wartości:

$$\begin{aligned} M &= -1,1646 \times 10^{-1} \\ N &= 3,5597 \times 10^{-3} \\ P &= 3,6513 \times 10^{-4} \\ Q &= -3,5230 \times 10^{-5} \\ S &= 9,3530 \times 10^{-7} \end{aligned} \quad (6)$$

Jak wynika z zależności (5), współczynnik M zależy od temperatury. Czynnąc:

$$a = 6,0^*)$$

otrzymałem

$$\left(b + \frac{A}{R}\right) = 0,12332$$

Reszta współczynników: N, P, Q i S zachowuje niezmiennie swe wartości dla wszystkich izoterm.

T a b l i c a 1.

Wyliczone ciśnienia p atm. według pomiarów Λ magata.
 40° (gaz) 35° (gaz)
 $M = -0,11109$ $M = -0,11413$

w	p dośw.	p wyl.	w	p dośw.	p wyl.
0,43927	45	44,8	0,49629	40	40,1
0,37953	50	49,7	0,36306	50	50,0
0,28642	60	59,6	0,26879	60	59,9
0,21402	70	69,5	0,19143	70	70,0
0,15026	80	79,9	0,15137	75	75,0
0,13655	82	82,3	0,11986	78	79,0

*) By uniknąć nieporozumień, zaznaczam, że a ma tu inną wartość, niż w pierwszych dwóch komunikatach, ogłoszonych w Rocznikach Chem. (12, 773 (1932) i 13, 75 (1933)); dawniejsze a wynikało wprost z równania v. d. Waals'a i było zmienne, gdy tu jest ono stałe, uwarunkowane równaniem (1).

32° (gaz)
M = - 0,11646

w	p dośw.	p wyl.
0,41305	45	45,0
0,35258	50	50,0
0,25729	60	59,8
0,18921	68	68,0
0,17172	70	70,0
0,14027	73	73,0
0,10159	74,5	74,5
0,07306	76	76,0
0,06878	78	78,3

30°
M = - 0,11805

w	p dośw.	p wyl.
0,47803	40	40,1
0,40514	45	45,1
0,34503	50	50,0
0,29384	55	55,0
0,24783	60	59,9
0,20377	65	64,9
0,17513	68	67,9
0,14946	70	70,0
0,07211	71	(68,3)
0,06895	72	(69,2)
0,06500	75	(72,1)
0,06350	80	(74,0)

20°
M = - 0,12629

w	p dośw.	p wyl.
0,53113	35	35,2
0,43941	40	40,2
0,36512	45	45,2
0,30277	50	50,1
0,26754	53	53,1
0,24546	55	55,0
0,23254	56	55,9
0,05780	57	(26,9)
0,05639	60	(31,5)
0,05342	75	(44,8)

10°
M = - 0,13510

w	p dośw.	p wyl.
0,53020	33	32,5
0,50740	34	33,5
0,48590	35	34,6
0,44641	37	36,5
0,39289	40	39,5
0,33036	44	43,4
0,05194	45	(-18,4)
0,05098	50	(-10,7)
0,04838	75	(23,9)

0°
M = - 0,14457

w	p dośw.	p wyl.
0,52994	31	31,4
0,48029	33	33,4
0,45764	34	34,5
0,04770	35	(-56,2)
0,04753	37	(-53,1)
0,04675	50	(-36,8)

T a b l i c a 2.

 Wyliczone ciśnienia p atm. według pomiarów Keesoma i jego współpracowników.

 41,95° (gaz)
 $M = - 0,10889$

w	p dośw.	p wyl.
0,25700	64,85	64,8
0,24031	67,28	67,3
0,22365	69,81	69,8
0,20505	72,78	72,9
0,18890	75,48	75,7

 37,09° (gaz)
 $M = - 0,11253$

w	p dośw.	p wyl.
0,24180	64,56	64,4
0,20789	69,29	69,2
0,17385	74,11	74,2
0,13994	78,58	79,3

 31,89° (gaz)
 $M = - 0,11655$

w	p dośw.	p wyl.
0,22452	63,87	63,7
0,19079	67,94	67,7
0,17298	70,03	69,7
0,09715	74,56	74,2
0,07187	76,20	76,0

 30,98°
 izoterma krytyczna
 $M = - 0,11727$

w	p dośw.	p wyl.
0,22411	63,36	63,2
0,17385	69,08	68,9
0,12204	72,74	72,5
0,06370	79,43	78,0

 28,15° (para)
 $M = - 0,11953$

w	p dośw.	p wyl.
0,20786	63,44	63,2
0,19064	65,19	64,9
0,17381	66,75	66,4
0,15650	67,99	67,6
0,14856	68,39	68,0

W tabl. 1 podaję wyniki obliczeń ciśnienia p atm. z danych t i w litry/mole Amagata; w tabl. 2 — z danych Keesoma i jego współpracowników. Ponieważ chodziło mi o niewielki tylko obszar naokoło punktu krytycznego, pominąłem wysokie temperatury i duże ciśnienia. Spostrzegamy bardzo dobrą zgodność między p dośw. i p wylicz. Różnice na ogół nie przekraczają 1%. Gdy jednak posuniemy się aż do ciekłego CO_2 , to tu różnice stają się ogromne; tak np. dla 10° i dla 0° p wyl. mają wartości nawet odjemne, co jest oczywistą fikcją. Jeśliby, jak chce tego v. d. Waals, istniał nieprzerwany łańcuch między parą i cieczą, to różnice między p dośw. a p wyl. nie powinny być tak duże. Wyprowadzam przeto wniosek, że:

nie ma łączności między parą i cieczą; izotermy obu tych stanów nie tworzą jednej wspólnej linii, lecz są gałęziami dwóch różnych izoterm.

Wniosek ten jest zupełnie słuszny; tym bardziej, że łączności między cieczą i parą nikt dotąd rachunkowo nie stwierdził.

Linia skraplania. Jest ona częścią linii granicznej i zaczyna się od punktu krytycznego. Ponieważ punkty skraplania leżą na izotermach pary, przeto stosują się do nich równania (4) i (5) oraz wartości współczynników (6). W tabl. 3 podaję wyliczone ciśnienia p z danych t i w Amagata. Zgodność z p dośw. jest uderzająca.

T a b l i c a 3.

Wyliczone ciśnienia pary na linii skraplania według danych Amagata.

t°	w	M	p dośw.	p wyl.
31,25	0,11224	-0,11706	72,8	72,9
30	0,13173	-0,11805	70,7	70,8
28	0,15603	-0,11965	67,7	67,5
22	0,21154	-0,12459	59,0	58,8
18	0,25000	-0,12806	53,8	53,5
12	0,30986	-0,13329	46,4	46,3
8	0,35200	-0,13694	42,0	42,3
0	0,45833	-0,11725	34,3	34,4

Zjawia się pytanie, czy powód skraplania leży we własnościach pary czy cieczy. W pierwszym przypadku należałoby oczekiwać jakiegoś załomu lub zwrotu na izotermie pary w punkcie skraplania. Nic podobnego nie spostrzegamy. W tabl. 4 podaję dalszy ciąg izotermy 20° po wejściu do obszaru: ciecz-para; odkładając graficznie objętości i ciśnienia przekonamy się o idealnej ciągłości izotermy. Stąd wynika wniosek, że powodu skraplania się pary należy doszukiwać się raczej we własnościach cieczy, niż pary.

T a b l i c a 4.

Bieg izotermy 20° w obszarze: para-ciecz.

w	p wyl.
0,24546	55,0
0,23254	55,9
skraplanie	
para-ciecz	
0,2320	55,98
0,2300	56,13
0,2200	56,88
0,1600	58,96
0,1000	47,94

Punkt krytyczny — jeden z najważniejszych i najbardziej opracowywanych — jest niezmiernie trudny do pomiaru. Przed pojawieniem się menisku powstaje mgła z kropelek, których napięcie powierzchniowe niezdolne jest do utworzenia fazy ciekłej, lecz która

wskazuje na początek skraplania. Jeśli za warunek w pomiarze punktu krytycznego postawimy obecność menisku, to tak zmierzony punkt winien być uznany za „doświadczalny“, a nie za „teoretyczny“.

Amagata oznaczył następujące dane krytyczne dla CO_2 :

$$t = 31,35^\circ; p = 72,9 \text{ atm.}; w = 0,09483 \text{ litry/mole}^*).$$

Wstawmy powyższe w i t do równania (4) wraz z (5) i (6), a otrzymamy:

$$p = 72,87 \text{ atm.}$$

czyli wartość prawie identyczną z ciśnieniem, podanym przez Amagata. Ta zgodność jest dowodem, że równanie (4), choćbyśmy mu odjęli znaczenie teoretyczne, otwacza, jako równanie interpolacyjne, wyniki doświadczeń z zupełną dokładnością. Na tej zasadzie możemy rozstrzygnąć, czy powyższy punkt krytyczny jest także i teoretycznym, t. j. czy odpowiada dwóm znanym warunkom:

$$\left(\frac{dp}{dw}\right)_T = 0 \text{ i } \left(\frac{d^2p}{dw^2}\right)_T = 0 \quad (7)$$

Pierwsza pochodna równania (4) daje:

$$1 + \frac{2M}{w} + \frac{3N}{w^2} + \frac{4P}{w^3} + \frac{5Q}{w^4} + \frac{6S}{w^5} = 0 \quad (8)$$

druga zaś prowadzi do:

$$1 + \frac{3M}{w} + \frac{6N}{w^2} + \frac{10P}{w^3} + \frac{15Q}{w^4} + \frac{21S}{w^5} = 0 \quad (9)$$

Jeśli z (8) i (9) usuniemy M —jedeny współczynnik zależny od temperatury—otrzymamy:

$$3N + \frac{P}{w} + \frac{15Q}{w^2} + \frac{24S}{w^3} = w^2 \quad (10)$$

Niewiadomą jest tu tylko objętość krytyczna w ; po jej wyliczeniu i wprowadzeniu do (8) lub (9) znajdujemy M ; stąd zaś na zasadzie relacji (5) wyliczamy temperaturę krytyczną, by wreszcie z pomocą (4) dojść do ciśnienia krytycznego.

Ostatecznie, dla *teoretycznego* punktu krytycznego wynikły wartości:

$$t = 32,12^\circ,$$

$$p = 74,76 \text{ atm.},$$

$$w = 0,0952 \text{ litry/mole,}$$

znacznie odbiegające od danych Amagata i Keesoma. Można i należy uznać za słuszny wniosek, że *doświadczalny punkt krytyczny nie jest identyczny z teoretycznym*. Dotychczas nie odróżniano obu tych punktów; to też zawodziły zawsze wyliczenia, oparte na relacji (7) w stosunku do danych doświadczalnych.

*) Według Keesoma: $t = 30,98^\circ$; $p = 72,96 \text{ atm.}$ i $w = 0,09566 \text{ litry/mole.}$

I drugi jest jeszcze na to dowód. Gdyby doświadczalny punkt krytyczny odpowiadał teoretycznemu, to linia w punkcie krytycznym, w myśl warunku (7), powinna być ściśle pozioma we współrzędnych p i w ; z danych w tabl. 5 wyprowadzamy, że ma ona postać litery S z maksimum i minimum.

T a b l i c a 5.
Objętości i ciśnienia w pobliżu doświadczalnego punktu krytycznego; t kryt. = 31,35°.

w	p wyl.	
0,08000	72,54	
0,08200	72,51	najniższe ciśnienie
0,08600	72,56	
0,09000	72,69	
0,09483	72,87	dośw. punkt kryt.
0,09600	72,91	
0,10000	73,04	
0,12000	73,11	najwyższe ciśnienie
0,14000	72,20	

Punkty zwrotne. Na izotermie krytycznej i na sąsiadujących z nią znajdują się po dwa punkty zwrotne, odpowiadające warunkowi (7) i równaniu (9); teoretyczny punkt krytyczny jest jednym z nich. Dotychczas wcale nie zajmowano się punktami zwrotnymi, nie znajdując dla nich teoretycznego wytłumaczenia. Celem zorientowania się w tej sprawie wyliczyłem dla tych punktów, biorąc pewne objętości w , najpierw temperaturę (ze współczynnika M w równ. (9)), następnie ciśnienie p (równ. (4)). Wyniki znajdujemy w tabl. 6. Granice, między którymi występują te

T a b l i c a 6.
Punkty zwrotne.

w	t^0	p wyl.	
0,0800	25,57	53,41	obszar: ciecz-para
0,0900	30,66	70,86	
0,0952	32,12	74,76	teor. punkt kryt.
0,1000	33,13	77,01	
0,1122	35,01	78,79	najwyższe ciśnienie
0,1500	37,39	78,18	
0,15233	37,40	77,88	najwyższa temper.
0,2000	34,18	68,53	
0,3080	12,00	46,59	na linii skraplania
0,3500	1,33	40,26	
0,5000	- 35,4	25,25	obszar ciecz-para

punkty są: 37,40° do 12,0°, następnie 78,79 do 46,59 atm., wreszcie 0,0952 do 0,3080 litry/mole. W temperaturze najwyższej 37,40°, leżącej o kilka zaledwie stopni ponad krytyczną, oba punkty zwrotne zlewają się; w temperaturach wyższych już nie występują; poniżej 12,0° schodzą do nierealnego obszaru: ciecz - para.

Stosunek objętości krytycznej do objętości w punkcie najwyższej temperatury równa się:

$$\frac{0,15233}{0,0952} = 1,600$$

Czy taki sam stosunek wyniknie dla innych gazów, na razie przewidzieć nie można. O ileby się to sprawdziło, punkt najwyższości temperatury na linii zwrotnej byłby równie ważny, jak punkt krytyczny, lecz łatwiejszy do wyznaczenia drogą interpolacji pomiarów.

Warszawa. Uniwersytet Józefa Piłsudskiego
Zakład Chemii Nieorg.

Zusammenfassung.

Verfasser hat seine Zustandsgleichung zur Verfolgung der Dampfisothermen, sowie der Verflüssigungslinie für Kohlensäure verwendet. Die benutzte Gleichung entspricht vollkommen den experimentellen Daten von Amagat und Keesom für den Dampfzustand, sowie für die Verflüssigungspunkte; dagegen gibt sie stark abweichende Drucke für die flüssige Phase; daraus zieht der Verfasser den Schluss, dass zwischen dem Dampfzustand und dem flüssigen Zustand keine Verbindungslinie existiert; beide Isothermen sind getrennte Zweige zweier verschiedener Isothermen. Verfasser kommt weiter zum Schluss, dass eigentlich zwei kritische Punkte: der experimentelle und der theoretische angenommen werden müssen. Schliesslich überprüft der Verfasser die Umkehrpunkte. Die Temperaturgrenzen, zwischen denen diese Punkte erscheinen können, sind für Kohlensäure: 37,40° und 12,0°.

PRZYPISY.

- 1) Jabłczyński, Roczniki Chem. 12, 773 (1932); 13, 75 (1933); 14, 10, 93, 171 i 285 (1934); 15, 450 (1935); 2) Amagat, Ann. chim. phys. [6] 29, 70 (1893); 3) Keesom i współpracownicy, Land. Börn. Tabl. II, 1, 56.

Zatruwanie elektrody wodorowej przez siarkowodór.

L'empoisonnement des électrodes à hydrogène par l'hydrogène sulfuré.

(Otrzymano 30.XI.1936)

W pracy poprzedniej¹⁾ zbadano wpływ stężenia H_2S na trucie się platyny, wpływ stężenia kwasu, oraz — przez próby odtruwania — trwałość zatrucia. Zauważono także charakterystyczny skok potencjału w pierwszych chwilach po dodaniu H_2S . W pracy poniższej podajemy opis dalszych badań nad zatrucaniem się elektrody wodorowej przez H_2S w różnych warunkach.

Metoda pracy pozostała ta sama; dla zwiększenia wydajności wodoru posilkowaliśmy się dużym przyrządem Hoffmanna, napełnionym 2n H_2SO_4 , i chłodzonym wodą. Elektroda kalomelowa zawierała 0,1n HCl. Elektrode platynową (typu Cambridge) platynowaliśmy w roztworze 2% $PtCl_4$ z dodatkiem odrobiny octanu Pb; napięcie wynosiło 4 wolt, czas platynowania — 45". Po przemyciu nasycaliśmy ją wodorem elektrolitycznym w ciągu 60". Roztwór trujący dolewaliśmy z pipety, której koniec był lekko zanurzony w cieczy, łączącej elektrody. Wszystkie inne czynności pozostały takie same, jak je opisano w pracy poprzedniej.

Czystość wodoru. Należało się przekonać, czy wódór z przyrządu Hoffmanna sam nie posiada substancji, trujących czerni platynową. Doświadczalnie stwierdziliśmy czystość wodoru, przepuszczając go w ciągu czterech godzin przez elektrodę wodorową. Potencjał ogniwa nie uległ zmianie.

Szybkość ustalania się potencjału. Po zanurzeniu elektrody, pokrytej czernią platynową, do cieczy łączącej odczytywaliśmy potencjał. Po czym puszczaaliśmy wódór z szybkością 3 — 4 pęcherzyków na sekundę. Przez pierwsze 30" potencjał podnosił się bardzo powoli, potem nagle wzrastał i wreszcie powoli się ustalał (tabl. 1). Szybkość ta była we wszystkich pomiarach prawie jednokowa. Przebieg zjawiska świadczy o stopniowym nasycaniu się czerni platynowej wodorem. Według prac licznych autorów amerykańskich²⁾ szybkość osiągnięcia końcowego potencjału przez elektrodę wodorową zależy od całkowitego usunięcia zaadsorbowanego tlenu.

Wpływ dolewania kwasu o tej samej mocy, co plyn, łączący elek-

T a b l i c a 1.

Szybkość ustalania się potencjału
w roztworze 0,1 n HBr.

Czas	Potencjał (w milliwoltach)
0	— 436
3'	+ 368
5'	+ 376
10'	+ 382
60'	+ 382

trody — do tego płynu. Celem było ustalenie, jak najlepiej wlewać kwas do naczynka, aby uniknąć wahań potencjału. Opierając się na wynikach doświadczenia (tabl. 2), dolewaliśmy stale roztwór trujący sposobem C,

T a b l i c a 2.

Wpływ dolewania kwasu o tym samym stężeniu. Płyn łączący: 0,1 n HCl. Dolewano 10 cm³ 0,1 n HCl. Kwas dolewano: A — z biurety, z góry; B — z pipety, której koniec znajdował się tuż nad powierzchnią płynu i w pobliżu elektrody; C — z pipety, której koniec był lekko zanurzony do cieczy w pobliżu elektrody.

Czas	P o t e n c j a ł		
	A	B	C
0	395	394	395
15''	385	391	po dolaniu — wy-
30''	389	393	chylenie ledwo
1'	394	394	widoczne.
15'	395	394	

tak dobierając stężenie H₂S, aby zawsze dodawać 5 cm³ cieczy do 20 cm³ płynu w naczynku. Wahania potencjału w A i B są skutkiem drobnych ilości tlenu, które wlewany płyn porywa, i które depolaryzują elektrodę.

Wpływ dolewania wody do roztworu, łączącego elektrody. Rozcieńczanie wodą powoduje najpierw spadek potencjału (tabl. 3); tlen rozpu-

T a b l i c a 3.

Wpływ dolania wody do 0,1 n HCl.
A — 10 cm³ 0,1 n HCl + 15 cm³ H₂O; B — 15 cm³ 0,1 n HCl + 10 cm³ H₂O; C — 20 cm³ 0,1 n HCl + 5 cm³ H₂O.

Czas	P o t e n c j a ł		
	A	B	C
0	397	396	396
15''	355	384	390
1'	376	393	392
3'	394	398	397
15'	404	403	399

szczony w wodzie działa jako depolaryzator. Potencjał końcowy jest nieco wyższy od początkowego wskutek rozcieńczenia kwasu.

Wpływ temperatury na potencjał ogniwa. Odpowiednią temperaturę cieczy łączącej otrzymywaliśmy przez zanurzenie naczynka z elektrodami do kąpieli wodnej. Potencjał maleje w miarę wzrostu temperatury (tabl. 4).

T a b l i c a 4.

Wpływ temperatury na potencjał elektrody w 0,1 n HCl.

<i>t</i>	20°	30°	40°	60°
<i>V</i>	392	390	387	376

Zmiany potencjału w granicach pomiarów (18—21°) są tak małe, że leżą w granicach błędów odczytywania na potencjometrze.

Wpływ czasu platynowania elektrody na przebieg zatrucia. Już dawniej zauważono³⁾, że potencjał elektrody wodorowej nie zależy od czystości użytego PtCl₄, ani od grubości warstwy czerni, pokrywającej elektrodę, gdy warstwa ta jest dość gruba. Rzeczywiście — potencjał ogniwa był stale jednakowy, niezależnie od różnego czasu platynowania elektrody (45'', 90'', 3', 9') (Patrz: Wpływ świeżego PtCl₄). Przebieg zatrucia natomiast wybitnie zależy od grubości czerni na elektrodzie (tabl. 5 i 6). Im grubsza warstwa platyny, tym trucie jest bardziej utrudnione. Na wysokość i szybkość skoku potencjału grubość warstwy czerni nie ma widocznego wpływu — w granicach jednakowego stężenia kwasu

T a b l i c a 5.

Wpływ czasu platynowania na zatrucie elektrody w 0,02 n HCl.

Stężenie siarkowodoru: A — 0,005; B — 0,00125; C — 0,0008 n $\frac{H_2S}{2}$

Czas	A				B			C			
	45''	90''	3'	9'	45''	90''	3'	45''	90''	3'	9'
0	413	415	413	411	414	415	415	413	415	415	413
15''	429	442	453	439	441	433	429	425	423	426	427
1'	370	417	438	442	405	426	428	419	425	422	429
3'	254	370	417	434	343	411	427	389	412	410	428
15'	174	211	344	367	176	325	412	292	395	402	408

T a b l i c a 6.

Wpływ czasu platynowania na zatrucie elektrody w 0,1 n HCl.

Stężenia A, B i C — jak w tabl. 5.

Czas	A		B		C	
	3'	9'	3'	9'	3'	9'
0	393	392	392	393	391	393
15''	419	424	413	414	409	407
1'	399	418	406	410	405	406
5'	345	393	385	403	390	403
15'	202	355	363	392	384	396

i siarkowodoru. Następujący po skoku spadek potencjału jest tym powolniejszy, im grubsza jest warstwa czerni. Być może, trucie czerni przez siarkowodór nie jest tylko powierzchniowe, i siarkowodór dyfunduje do wnętrza elektrody, powodując tym dalsze obniżenie potencjału.

Dyfuzja ta i związane z nią zatrucie dla cienkich warstw przebiega dość szybko. W grubszych warstwach dyfuzja H_2S idzie wolniej, gdyż czerń platynowa jest ciałem porowatym, o bardzo silnym rozdrobnieniu. Dlatego i zatrucie jest powolniejsze w grubszych warstwach. Skok potencjału nie zależy od grubości warstwy; przyczyny tego skoku szukać należy albo na powierzchni platyny, albo w ogóle w roztworze (Patrz: Skok potencjału).

Wpływ świeżego $PtCl_4$. Skutkiem wyczerpania się zapasu pierwotnie przygotowanego $PtCl_4$ — zrobiliśmy nowy podobny roztwór. Przebieg pomiarów z elektrodami platynowanymi w tych roztworach różnił się od poprzedniej serii (tabl. 7) i to dość znacznie. Potencjał początkowy

T a b l i c a 7.

Wpływ świeżego $PtCl_4$ na zatrucie w 0,1 n HCl. I — stary roztwór, II — świeży roztwór $PtCl_4$.
 C_x — stężenie H_2S

Czas	$C_x = 0,0025$ n		$C_x = 0,00125$ n		$C_x = 0,0008$ n	
	I	II	I	II	I	II
0	412	394	413	392	412	393
15''	439	412	435	408	429	408
1'	410	291	416	390	417	396
5'	262	168	319	170	370	180
15'	178	142	180	138	278	120

obniżył się, skok potencjału był także mniejszy; natomiast szybkość zatrucia przez H_2S wzrosła. Zmianie uległ tylko roztwór $PtCl_4$, a to mogło wpłynąć na wydzieloną czerń. Stąd wniosek, że przebieg i stopień zatrucia zależą najprawdopodobniej od stanu czerni na elektrodzie.

Wpływ światła na potencjał elektrody. Potencjał ogniwa jest niezależny od rodzaju światła, padającego na elektrodę; czy była ona zasłonięta, czy oświetlona światłem słonecznym, czy też światłem palącego się magnezu w ciągu 30'' — potencjał się nie zmieniał.

Potencjał elektrody platynowej nieplatynowanej. Nasycanie wodorem nie prowadzi tu do ustalonych wyników. Charakterystyczny jest fakt, że podczas nasycania potencjał początkowo wzrasta, ale potem następuje nieoczekiwany spadek do zera (tabl. 8). W innych pomiarach potencjał

T a b l i c a 8.

Elektroda Pt nieplatinowana
w 0,1 n HCl.

Czas	Potencjał
0	- 430
2'	+ 362
4'	+ 369
10'	+ 335
60'	+ 114
100'	+ 20
180'	- 2

miął tendencje do ustalania się na różnych poziomach. Te różnice wywołuje, być może, niejednakowy stopień oczyszczenia powierzchni platyny.

Wpływ rodzaju kwasu. (HCl, HBr, H₂SO₄, H₃PO₄). Zatrucie w obecności HCl i H₂SO₄ przebiega prawie jednakowo (tabl. 9); w kwasie słabszym — H₃PO₄ — elektroda zatrzuwa się wolniej. Skoki potencjału dla HCl i H₂SO₄ różnią się minimalnie; dla H₃PO₄ skok jest wyraźnie niższy.

Pomiary porównawcze z HCl i HBr wykonano z elektrodą platynową w nowym roztworze PtCl₄. Szybkość i przebieg zatrucia w roztworach HCl i HBr o tym samym stężeniu są prawie jednakowe (tabl. 10). Porów-

T a b l i c a 9.

Wpływ rodzaju 0,1 n kwasu.

$$C_x = 0,005 \text{ n } \frac{\text{H}_2\text{S}}{2}$$

Czas	HCl	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄
0	392	397	402
15''	413	418	409
1'	345	361	360
3'	222	226	320
15'	176	168	252

T a b l i c a 10.

Zatrucie w 0,02 n HCl i HBr.

C_x — stężenie H₂S

Czas	C _x = 0,005 n		C _x = 0,00125 n		C _x = 0,0008 n	
	HCl	HBr	HCl	HBr	HCl	HBr
0	411	399	412	401	412	399
15''	452	445	434	424	430	409
1'	273	256	424	366	426	395
3'	178	184	220	170	256	242
15'	138	143	149	127	110	122

nianie początkowych skoków potencjału także daje ciekawe wyniki (tabl. 11): Skok potencjału jest wyraźnie zależny od stężenia siarkowodoru i stęże-

T a b l i c a 11.

Początkowy skok potencjału dla HCl i HBr. Podane liczby: różnica potencjałów dla $t = 15''$ i $t = 0$.

$n \frac{H_2S}{3}$	0.02 HCl	0.02 HBr	0.1 HCl	0.1 HBr
0.005	41	46	27	24
0.0025	26	26	18	20
0.00125	22	23	16	13
0.0008	18	12	13	10
0.0004	10	6	6	10

nia kwasu; nie zależy natomiast od rodzaju kwasu; wyniki są prawie jednakowe dla HCl i HBr.

Wpływ stężenia siarkowodoru na zatrucie elektrody w 0,1 n kwasach: HCl, H_2SO_4 i H_3PO_4 . (tabl. 12, 13, 14). C_x — stężenie H_2S . Dla każ-

T a b l i c a 12.

Wpływ stężenia H_2S ; HCl — 0.1 n.

Czas	$C_x = 0.005$ n	$C_x = 0.00125$ n	$C_x = 0.0004$ n
0	392	393	392
15''	413	407	404
1'	345	380	399
3'	222	315	385
15'	176	196	355

T a b l i c a 13.

Wpływ stężenia H_2S ; H_2SO_4 — 0,1 n.

Czas	$C_x = 0,005$ n	$C_x = 0,00125$ n	$C_x = 0,0008$ n
0	397	398	398
15''	418	412	410
1'	361	385	400
3'	226	330	380
15'	168	182	329

dej serii zatrucie się elektrody i skok potencjału są tym większe, im większe jest stężenie H_2S .

Skok potencjału. Podniesienie się potencjału ogniwa (skok) powstaje skutkiem zwiększenia się ujemnego ładunku elektrycznego na elektrodzie

T a b l i c a 14.
Wpływ stężenia H_2S ; $H_3PO_4 - 0,1$ n.

Czas	$C_x = 0,005$ n	$C_x = 0,00125$ n	$C_x = 0,0008$ n
0	402	406	405
15''	409	412	412
1'	360	387	407
3'	320	374	398
15'	252	337	352

wodorowej. Dwie mogą być tego przyczyny; albo 1) zmniejszyła się ilość jonów wodorowych w roztworze, albo 2) powiększyła się prężność roztwórcza elektrody. 1) zmniejszenie się ilości jonów H^+ w roztworze może być skutkiem tworzenia się związku przyłączeniowego $H_2S + H^+ \rightarrow H_3S^+$. Że przyłączenie to jest możliwe, udowodniono w badaniach nad przewodnictwem, wykonywanych obecnie w Zakł. Ch. Nieorg. Jednak spowodowany tym skok potencjału nie przekraczałby granicy kilku miliwoltów, nawet wobec dużego stężenia siarkowodoru (0,005 n) i nawet, gdyby wszystkie cząsteczki H_2S miały przyłączyć jony wodorowe (co nie jest prawdopodobne). Stąd wniosek, że musi być inna zasadnicza przyczyna skoku potencjału. Możliwe, że skutkiem adsorpcji H_2S ułatwiona zostaje jego jonizacja; jony H^+ wędrują do roztworu, a pochłonięte jony S'' zwiększają elektronegatywność elektrody wodorowej.

Warszawa, Uniwersytet Józefa Piłsudskiego
Zakład Chemii Nieorganicznej.

S u m m a r y.

The authors have examined the velocity of stabilisation of the potential of the hydrogen electrode and also the influence of light, temperature, addition of water and acid on the value of this potential. The velocity of poisoning decreases with increasing thickness of platinum black layer. It depends also upon the solution of $PtCl_4$. The poisoning and the sudden rise of potential is nearly the same for HCl , HBr and H_2SO_4 ; for H_3PO_4 it is somewhat lower; in every case the velocity of poisoning increases with the concentration of H_2S . The sudden rise of potential in the first moment after the addition of H_2S is regarded as a consequence of the increase of the negative charge on the electrode. The decrease in the concentration of hydrogen ions caused by the reaction: $H_2S + H^+ \rightarrow H_3S^+$ is inadequate to explain this pheno-

menon, as it can change the potential by a few millivolts only. The authors suppose that the ionisation of H_2S is enhanced by its adsorption on the electrode. The hydrogen ions thus formed pass to the solution, whereas the remaining sulphur anions increase the negative charge of the electrode.

PRZYPISY.

- 1) H. Jabłczyńska - Jędrzejewska, Roczniki Chem. 16, 306 (1936);
2) Beans i Hammet, Journ. Am. Soc. 47, 1224 (1925); 3) Loomis i Acree, Am. Chem. J. 46, 606 (1911).
-

Centygramowa (półmikro-) analiza mineralna V. Analiza gliny.

L'analyse centigrammique (sémimicro-) minérale V.
L'analyse des argiles.

(Otrzymano 30.XI.1936 r.)

Dla porównania wyników została wykonana najpierw analiza decygramowa (cztery próby), potem dopiero — centygramowa.

Materiał do obu analiz był ten sam i w ten sam sposób przygotowany; odczynniki również te same.

Decygramowa analiza była przerabiana według wskazówek, ustalonych w podręcznikach, więc biegu jej nie podajemy. Tym bardziej, że *mutatis mutandis* w podobny sposób była przeprowadzona analiza centygramowa; pewne odchylenia od analizy decygramowej będą w opisie tej drugiej zaznaczone.

Wykonanie dwóch równoległe przerabianych analiz gliny sposobem decygramowym wymaga około 150 godzin pracy. Wyniki podane są na końcu artykułu obok wyników analizy centygramowej.

Przygotowanie materiału do analizy. Analizowana glina pochodziła z miejscowości Żarnów; była wsypana do worka w ilości 30 kg. Z tego została pobrana średnia próbka (metodą przekątnych) w ilości 150 g.

Próbka była roztarta starannie w moździerzu agatowym i wymieszana dokładnie drogą wielokrotnego przesypywania przez suchy lejek. Wszystkie oznaczenia były przeliczane na glinę, wysuszoną w 120°).

Strata od suszenia w 120° była określana w ten sposób, że około 1 g gliny, odważonej w rurce z nasuwającym zamknięciem było suszone w naczynku wagowym w tej t° w plecyku do stałej wagi w ciągu 2 godzin; po czym naczynko stygło 15 min. w jednym eksikatorze i tyleż czasu w drugim; wreszcie przeniesione do szafki z wagami przybliżało t° otoczenia w ciągu 10 min. i dopiero było ważone.

Materiał, aby praktycznie nie zmieniał swej wilgotności, był przechowywany w eksikatorach nad wyprażonym piaskiem kwarcowym.

W tym celu piasek wiślany, przesiany przez sito o średnicy jednego mm, był wmyty wodą i po wyschnięciu przez 2½ godziny prażony; po czym, po ostygnięciu, wsypany do eksikatorów. 1 g gliny, wysuszonej w 120°, odpowiadał 1,0180 g gliny naturalnej z próbki. Był oznaczony przyrost wilgotności tej gliny podczas przebywania jej w eksikatorze nad wyprażonym piaskiem, mianowicie po 5, 37, 61, 231 i 583 dniach (1½ roku): przyrost wyniósł maksymalnie 0,2%. A zatem eksikatorzy z piaskiem w ciągu dwóch—czterech tygodni trwania analizy zabezpieczają materiał od zmian w sposób zadowalający.

Przyrządy i naczynia. W analizie centygramowej gliny posługiwaliśmy się:

- wagami aperiodycznymi Bungego, czułymi do 0,01 mg;
- ciężarkami kwarcowymi od 20 g do 0,01 g;
- suszarką termostatową (110°), pomysłu E. Suchardy²⁾;
- tygielkami platynowymi o pojemności 4 cm³; tygielki kwarcowe, którymi próbowaliśmy zastąpić w pewnych dopuszczalnych przypadkach tygielki platynowe, okazały się w użyciu nietrwałe;
- zlewkami jenajskimi o pojemności 20—100 cm³: były one przed użyciem do analizy przez 30 minut wyparzone;
- parowniczkami porcelanowymi o pojemności 15—45 cm³, będącymi w pracowni dawno w użyciu;
- sączkami Schotta o pojemności 3 cm³;
- lejkami szklanymi o średnicy 3 cm i długości szyjki 25 cm; wkładane do nich sączki z gęstej bibuły posiadały przekrój 5 cm;
- kolbkami miarowymi na 50 cm³ i pipetkami o pojemności od 5—30 cm³; biureta do roztworu TiCl₃ była na 25 cm³ z podziałką co 0,05 cm³ i zabezpieczeniem od tlenu z powleczką za pomocą CO₂; objętość naczyń miarowych była dokładnie sprawdzona;
- kolorymetrem z cylindrami Hehnera na 100 cm³ z podziałką co 1 cm³;
- tryskawkami do wody destylowanej, do n/1 HCl, do 1% (NH₄)NO₃ i stęż. HCl (1:1) ze szkła jenajskiego; i te przed użyciem były poddane dłuższemu wyparzeniu.

Odczynniki. Woda destylowana zwykła laboratoryjna, własnego pędzenia czy kupna, musi być przed użyciem do analizy centygramowej zbadana na czystość i zależnie od wyniku tego badania, musi być jeszcze raz albo nawet dwa razy specjalnie przedestylowana. Nasza jest do tych celów oczyszczana według przepisu H. C. Jonesa i E. Mackaya³⁾ w przyrządzie do skrapiania z rurką srebrną — można jednak stosować i rurkę cynową; odbieralniki ze szkła jenajskiego, starannie wyparzonego. Woda, dwukrotnie tą metodą przedestylowana, była przechowywana w dwultrowej kolbie jenajskiej, poddanej uprzednio działaniu pary w ciągu 45 minut i szczelnie korkowanej. Doświadczenie pouczyło nas, że niezwracanie uwagi na dostateczną czystość wody destylowanej i na odpowiednie jej przechowywanie pociąga za sobą w analizie centygramowej dość znaczne błędy, szczególnie w oznaczaniu SiO₂ i Ca.

Odczynniki stałe i płynne stosowane były najczystsze, jakie są w sprzedaży do celów analitycznych; pochodziły od Mercka albo Scheringa-Kahlbauma.

Do strącania wodorotlenków używaliśmy roztworu amoniaku bezwęglanowego. Był on otrzymywany z 25% roztworu NH₃ (od Mercka pro analysi) za pomocą destylacji z nad Ca(OH)₂ do wody destylowanej, jak wyżej — oczyszczonej, wygotowanej z CO₂ z koniecznym w tym względzie zabezpieczeniem od CO₂ z powietrza. Takl amoniak przechowywany był w dobrze zakorkowanych stożkowych jenajskich kolbach.

Do przechowywania do celów analizy centygramowej na dłużej wody destylowanej i roztw. NH₃ najlepsze są butelki czerzynowe (SiO₂ ze szkła)

Rozbiór jakościowy wykazał obecność w glinie: krzemianów, Fe^{III}, Ti, Al, Ca, Mg, Na, K i bardzo niewielkich ilości Mn. Węglanów nie było.

Literatura przedmiotu. Z analizy centygramowej krzemianów udało nam się znaleźć tylko trzy prace: K. L. Maljaro⁴⁾, traktującą o oznaczaniu pierwiastków alkalicznych w wodach naturalnych i w krzemianach (1930); następnie pań W. C. A. Guthrie i K. C. Miller⁵⁾, opisującą pełną analizę gliny, krynanitu, oliwino-dolerytu, bazaltu olewinowego i oznaczenie SiO₂ i sumy tlenków w skaleniu (1933); wreszcie R. C. Chirnside⁶⁾ o analizie szkła do lamp, w których się wyladuje elektrycz-

ność (1935). Poza tym należy tu również przytoczyć pracę o analizie szkła chemicznego, wykonaną w naszym zakładzie i opublikowaną już w tym roku przez Walerię Janczak⁷⁾

Z przytoczonych prac uwzględnialiśmy do porównań tylko pracę pp. Guthrie i Miller, jako najbliższą z treści naszym badaniom.

ROZBIÓR ILOŚCIOWY.

Ilości odważanych substancyj, zgodnie z propozycją jednego z nas, dawniej wysuniętą⁸⁾, wyrażamy w miligramach: jeden znak po przecinku oznacza, że mamy do czynienia z dozowaniem decygramowym, a więc z odważaniem, dokładnym do 0,1 mg, dwa znaki, że stosowaliśmy dozowanie centygramowe, dokładne do 0,01 mg.

Rozbiór ilościowy centygramowy gliny należy wykonywać w sposób następujący:

I. *Oznaczanie strat z prażenia.* Do tygielka platynowego sypie się około 100,00 gliny przechowywanej nad piaskiem w eksikatorze; tygielek praży się pod pokrywką na palniku, powiększając stopniowo płomień, do stałej wagi; po czym tygielek studzi się 10 min. w jednym eksikatorze i 10 min. w drugim, postawionym w pokoju wagowym obok wag i waży się pod pokrywką.

I w tym przypadku i w innych następnych ważnym warunkiem osiągnięcia w analizie centygramowej zgodnych i prawdziwych wyników jest *doprowadzenie przed ważeniem materiału do t⁰ otoczenia wag, więc staranne wystudzenie.*

105,40	gliny	straciło	podczas	prażenia	9,82,	co	stanowi	9,31%
97,12	"	"	"	"	9,06	"	"	9,33%
								Srednio 9,32%

II. *Oznaczanie SiO₂.* Na dno tygielka platynowego sypie się około 300,0 kalcynowanej sody; potem około 100,0 takiej samej gliny, odważonych w rurce szklanej, zamykanej zasuwaną rurką. Tę mieszaninę przykrywa się jeszcze około 300,0 sody i miesza dokładnie drutem platynowym. Potem stapia się wszystko na palniku (pod pokrywką) przez 12 minut, grzejąc przez ostatnią minutę na pełnym płomieniu. Gorący jeszcze tygiel, chwycony szczypcami z końcami platynowymi lub niklowymi, dobrze wyczyszczonymi, studzi się raptownie w wodzie destylowanej w zlewce; odstający stop wyrzuca się do parowniczkii porcelanowej na 45 cm³; dla usunięcia resztek stopu do tejże parowniczkii opłukuje się tygielek i pokrywkę gorącą wodą z tryskawki, potem 1 n HCl (z innej tryskawki). Parowniczkę pokrywa się przy tym drugim zabiegu szkiełkiem wklęsłym. Wreszcie stop rozkłada się 2 cm³ stęż. HCl, wlewając po kropli kwas z pipetki pod szkło poprzez dziób parowniczkii.

Po rozłożeniu tym sposobem stopu i opłukaniu szkiełka wodą z tryskawki, zawartość parowniczkii zagęszcza się na łaźni wodnej do suchości, a potem z wysuszonymi solami wsadza się na 20 minut do su-

szarki termostatowej (110°). Z kolei zawartość parowniczkę należy zwilżyć 25 kroplami stęż. HCl, a po 15 minutach zalać 10 cm³ wrzącej wody.

Wydzieloną krzemionkę zbiera się na gęstym sączku i przemywa zimnym n/1 HCl i gorącą wodą. NB. operacja sączenia i przemywania trwa tutaj wszystkiego 30 — 40 min., gdy w analizie decygramowej do 2 godzin.

Przesącz odparowuje się na łaźni wodnej do suchości i dla wydzielenia resztek krzemionki, która podczas sączenia przeszła jako koloid przez sączek, suszenie i traktowanie kwasem solnym i t. d. przerabia się w ten sam sposób, co poprzednio, po raz wtóry.

Obydwa sączki z SiO₂ spala się w tygielku platynowym i praży do stałej wagi w muflie w ciągu 1½ godziny. Wyprażony osad krzemionki dla oznaczenia w nim domieszek tlenków należy zwilżyć kilkoma kroplami wody; z kolei należy dodać kroplę stęż. H₂SO₄ i 1 cm³ 40% HF i poddać parowaniu z początku na łaźni wodnej, potem (ostrożnie) na siatce; wreszcie pozostałość w tygielku praży się do stałej wagi.

Zawartość domieszek tlenków Al, Fe i Ti w krzemionce wahała się w metodzie centygramowej od 0,6 do 0,9% i była mniejsza od zawartości tychże tlenków, gdy je oznaczaliśmy decygramowo (0,8-1,2%). Ta różnica tłumaczy się tym, że mniejsze ilości koloidalnego osadu można stosunkowo dokładniej przemyć, niż większe.

Wyprażone w tygielku tlenki stapia się z około 100,0 kalcynowanej sody, a stop rozpuszcza się (w parowniczkę, jak wyżej) w 4 cm³ stęż. HCl + 20 cm³ wody. Nie należy przy tym wyjmować tygielka z parowniczkę: chodzi o rozpuszczenie występujących w tych warunkach na platynie plam tlenków żelaza, które to plamy znikają dopiero od gotowania w roztworze HCl w ciągu pół godziny.

Po wyjęciu szczypcami szklanymi tygielka z parowniczkę, plyn podajemy na łaźni wodnej stężeniu i dołączamy do głównego przesączu po SiO₂; zebrany razem wlewamy do kolbki miarowej na 50,00 cm³.

Wyniki oznaczania całej ilości SiO₂ w glinie będą podane niżej, po punkcie IV-a, gdy już będzie gotowe oznaczenie sumy tlenków Fe, Al i Ti i domieszki w nich SiO₂.

NB. Panie W. C. A. Guthrie i K. C. Miller do tlenków-domieszek, otrzymanych z krzemionki, dołączyły na sączku wodorotlenki Al, Fe i Ti, strącone z głównego przesączu, i razem wszystko wyprażały do stałej wagi; po oczyszczeniu z domieszek SiO₂ za pomocą HF + H₂SO₄ i stopieniu z KHSO₄ wymienione badaczki rozpuszczały tlenki w n/1 H₂SO₄ redukowały Fe^{III} na Fe^{II} siarkowodorem, odsączały wydzielony osad z platyną i oznaczały żelazo oksydymetrycznie (0,01 n KMnO₄). Myśmy się przekonali, że dogodniej nie stapiać osadu tlenków z KHSO₄, lecz z sodą, i nie oznaczać żelaza oksydymetrycznie, lecz reduktometrycznie za pomocą TiCl₃. Wtedy unika się stosowania H₂S i SO₂, więc i operacji usuwania platyny, tej, która dostała się do substancji analizowanej z tygielka.

III. *Usuwanie platyny.* Doświadczenie pouczyło nas, że gdy stapiać mieszaninę tlenków Al, Fe i Ti z około 1000,0 KHSO₄ w ciągu 50 minut, strata na wadze tygielka platynowego o pojemności 4 cm³ wynosi od 0,30 — 0,70, więc tyle właśnie platyny dostaje się do stopu, a potem do analizowanego roztworu. Nieco mniej (0,4 — 0,5) platyny dostaje się do analizy, gdy substancję stapiać tyleż czasu z taką samą ilością sody, nawet w wysokiej t^o muflii. Gdy jednak do stapiania z sodą zastosować czas zupełnie w analizie centygramowej wystarczający, t. j. kilkanaście minut (ob. wyżej), wtedy strata na takimże tygielku platynowym wynosi tylko 0,08 — 0,14. A że stapiać trzeba z sodą materiał dwukrotnie: samą glinę raz, zaś domieszki drugi raz, przeto do analizy wprowadza się nie więcej jak 0,16 — 0,28, średnio 0,22 platyny. Ponieważ do analizy bierze się gliny ok. 100,00, błąd platynowy, gdyby platyna gdziekolwiek się strącała, wyniósłby ok. 0,22% in plus. Doświadczenie pouczyło nas jednak, że w toku analizy w żadnym ze strąconych osadów nie można zauważyć obecności platyny — począwszy od krzemionki, a skończywszy na Mg(NH₄)PO₄·6H₂O; natomiast daje się dopiero platyna strącać siarkowodorem ze wszystkich przesączów po tych osadach.

Z tego wynika, że jeśli w analizie centygramowej stapianie z sodą przeprowadzać ostrożnie w ciągu krótkiego czasu (12 — 15 min.) można, praktycznie rzecz biorąc, platynę siarkowodorem wcale nie strącać.

Ponieważ przechodzenie platyny do stopu odbywa się na powierzchni granicznej tygielek-stop, a zmiana masy do powierzchni zachodzi w stosunku sześciannu do kwadratu, w decygramowej analizie przedostawanie się platyny do stopu ilościowo jest jeszcze mniej niepokojące, niż w centygramowej, jako procentowo mniej znaczące. Trzeba jednak przypomnieć, że rozpuszczanie się platyny z tygielka wzrasta, gdy w glinie znajduje się mangan (wydzielanie wolnego chloru!). W analizowanej glinie mangan znajdował się w ilości bardzo nieznacznej, przeto ten czynnik wywierał tutaj wpływ minimalny.

IV. *Oznaczanie żelaza, tytanu i glinu.* Pierwiastki te znajdują się, jak wiemy, w przesączu po krzemionce, w kolbce miarowej na 50,00 cm³. 20,00 cm³ tego przesączu przeznaczają się na oznaczenie sumy tlenków Fe, Ti i Al i domieszek w nich SiO₂; dwie porcje po 10,00 cm³ na oznaczenie Fe. Ti oznacza się z roztworu, otrzymanego przez stopienie z sodą lub KHSO₄ wyprażonej i oczyszczonej z SiO₂ (HF + H₂SO₄), a potem rozpuszczonej w H₂SO₄ mieszaniny tlenków Fe, Ti i Al. Zawartość Al oblicza się z różnicy.

a. *Oznaczanie sumy tlenków Fe, Ti i Al.* 20,00 cm³ przesączu z kolbki miarowej na 50,00 cm³ zadaje się na gorąco bezwęglanowym amoniakiem, tak jak zwykle, z bardzo nieznacznym nadmiarem tego odczynnika. Strącony osad wodorotlenków Fe, Ti i Al dekantuje się i prze-

mywa dwukrotnie zubożnionym 1% roztworem NH_4NO_3 (na 100 cm^3 takiego roztworu dodaje się kroplę stęż. roztworu amoniaku). Osad, zebrany na sączku, rozpuszcza się ostrożnie, pomalą w 6 cm^3 wrzącego HCl (1:1), a powstający stąd przesącz przecieka do tej samej zlewki, w której poprzednio były strącane wodorotlenki.

Z tego przesączu strąca się po raz wtóry bezwęglanowym amoniakiem wodorotlenki; odsąca, dekantuje i przepłukuje tymże roztworem NH_4NO_3 , jak wyżej, do zaniku reakcji na Cl' .

Przesącz stęży się na łaźni wodnej do objętości ok. 50 cm^3 i jeszcze raz traktuje na gorąco kilkoma kroplami roztworu NH_3 , aby wydzielić resztkę strączanych pierwiastków. Zazwyczaj nic się już nie strąca. Jeśli jednak widać trochę kłaczków, to oddziela się je na małym sączku i przepłukuje, jak wyżej.

NB. Cała ta operacja podwójnego czy potrójnego strącania wodorotlenków Fe , Al i Ti trwa w analizie centygramowej około $4\frac{1}{2}$ godzin, gdy w decygramowej około 9 godzin.

Sączki z osadami suszy się, spala i wszystko wypraża w tygielku platynowym aż do stałej wagi.

Oznaczenie SiO_2 w otrzymanym sumarycznym osadzie tlenków odbywa się tak, jak zwykle: 12 kropli wody, 2 krople stęż. H_2SO_4 , 1 cm^3 40% HF — parowanie na łaźni wodnej, potem bardzo ostrożne na siatce; na koniec prażenie do stałej wagi.

Okazuje się, że w opisanych warunkach od 0,70 do 1,36% SiO_2 , licząc w stosunku do całej dozy analizowanej gliny, przedostaje się do tlenków. Jeśli sobie przypomnimy, że domieszka tlenków do krzemionki, wyniosła od 0,6 do 0,9%, to z tego porównania wyniknie, że błędów, pochodzących z obu rodzajów domieszek, niwelować nie można; to znaczy domieszki oznaczać trzeba; chyba że się przerabia analizę gliny uproszczoną — orientacyjną.

Procenty w poniższych analizach są obliczone w stosunku do całości gliny.

I. Gliny 100,20. Otrzymano $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ z $\frac{2}{5}$ całości po oczyszczeniu 12,95 = 32,22%; domieszka 0,28 SiO_2 = 0,70%. Otrzymano SiO_2 z całości 55,56 = 55,46%; + 0,70% = 56,16%.

II. Gliny 93,56. Otrzymano $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ z $\frac{2}{5}$ całości po $\frac{1}{2}$ oczyszczeniu 11,90 = 31,71%; domieszka 0,35 SiO_2 = 0,93%. Otrzymano SiO_2 z całości 51,80 = 55,37%; + 0,93% = 56,30%.

III. Gliny 95,30. Otrzymano $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ z $\frac{2}{5}$ całości po oczyszczeniu 12,06 = 31,55%; domieszka 0,42 SiO_2 = 1,10%. Otrzymano SiO_2 z całości 52,81 = 55,42%; + 1,10% = 56,52%.

IV. Gliny 97,23. Otrzymano $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ z $\frac{2}{5}$ całości po oczyszczeniu 12,41 = 31,82%; domieszka 0,53 SiO_2 = 1,36%. Otrzymano SiO_2 z całości 53,69 = 55,22%; + 1,36% = 56,58%.

Średnio znaleziono w glinie $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ — 31,82%, SiO_2 — 56,39%.

b. *Oznaczenie Fe* opiera się na redukcji soli żelazowych na żelazawe za pomocą $TiCl_3$ ⁹⁾ wobec KCNS, jako wskaźnika.

Mianowany roztwór $TiCl_3$. W 500 cm³ wygotowanej i szybko ostudzonej wody rozpuszcza się 2 cm³ 15%-go roztworu $TiCl_3$ i 2 cm³ stęż. HCl. Po wleciu tego roztworu do butli i zestawieniu przyrządu z biuretą, w celu usunięcia powietrza przepuszcza się CO₂ z kippa nad powierzchnią płynu i nadal przechowuje się roztwór $TiCl_3$ w atmosferze CO₂.

Doświadczenie pouczyło nas, że stężenie $TiCl_3$ nie powinno być bardzo małe, gdyż wtedy odbarwienie płynu podczas miareczkowania, gdy żelaza jest niewiele, jest niewyraźne.

Roztwór pomocniczy $FeCl_3$. Jako podstawową substancją posługiwaliśmy się preparatem Fe₂O₃ od Mercka pro analisi, przyrządzonym według przepisu Brandta. Preparat był suchy, co zostało sprawdzone w oddzielnej próbie drogą lekkiego jej wyprażenia. 37,40 takiego Fe₂O₃ zaleliśmy w stożkowej kolbce 35 cm³ stęż. HCl i ogrzewaliśmy na małym płomieniu aż do rozpuszczenia się substancji (w decygramowej analizie rozpuszczaliśmy w ten sposób w litrze 1084,0 Fe₂O₃). Roztwór po ostygnięciu był zlany i splukany do kolby miarowej na 500,0 cm³.

Oznaczenie miana $TiCl_3$. Do 5,00 cm³ podstawowego roztworu $FeCl_3$ dodaje się 5 cm³ 2 n HCl i 1 cm³ 10%-go KCNS i miareczkuje się $TiCl_3$ do zaniku czerwonego zabarwienia (wzorzec — czysta woda).

Wreszcie, to wszystko przygotowawszy, w celu oznaczenia Fe w glinie braliśmy 10,00 cm³ z owych 50,00 cm³ całkowitego roztworu; dodawaliśmy 1 cm³ 10%-go KCNS i miareczkowaliśmy, jak wyżej.

Gliny 103,00. Zużyto na zmiareczkowanie 1/5 całości 1,590 cm³ $TiCl_3$ (miano 0,1995 Fe₂O₃). Znalezione w glinie 1,53% Fe₂O₃.

Gliny 98,40. Zużyto na 1/5 całości 1,515 cm³ tegoż $TiCl_3$ = 1,53% Fe₂O₃.

Średnio znalezione w glinie 1,53% Fe₂O₃

c) *Oznaczenie TiO_2* zostało uskutecznione kolorymetrycznie. Do tego są potrzebne: wzorcowy roztwór $Ti(SO_4)_2$ i roztwór pomocniczy, zawierający sole Al, Fe i K w takim stosunku i ilości, w jakich się one znajdują w analizowanej dozie.

Wzorcowy roztwór $Ti(SO_4)_2$. Czysty preparat fluorotytanianu potasowego (od Scheringa-Kahlbauma) rozpuszcza się w gorącej wodzie i oczyszcza krystalizacją. Około 1200,00 tej substancji wypraża się lekko w platynowym tygielku do stałej wagi ($K_2TiF_6 \cdot H_2O = H_2O + K_2TiF_6$); zwilża się 1 cm³ wody; dodaje 3 cm³ stęż. H₂SO₄ i ogrzewa ostrożnie aż do ukazania się dymów H₂SO₄ i przejaśnienia się płynu. Po ostudzeniu splukuje się płyn z tygielka 5%-ym H₂SO₄ do kolby miarowej na 500,00 cm³. 1 cm³ w ten sposób otrzymanego roztworu = 0,07646 TiO₂.

Roztwór pomocniczy zawierał w litrze 64,0 Fe₂(SO₄)₃, 4620,0 KAl(SO₄)₂ · 12 H₂O i 6830,0 K₂SO₄. 50,0 cm³ tego roztworu zawierało mniej więcej tyle Fe₂O₃, Al₂O₃ i K₂O, ile było w całej dozie gliny, użytej do analizi.

Oznaczenie kolorymetryczne. Stapiamy wyprażoną i oczyszczoną z SiO₂ mieszaninę tlenków Al, Fe i Ti z 1000,0 KHSO₄; stop rozpuszczamy w 10% H₂SO₄ na gorąco. Roztwór po ostudzeniu umieszczamy w kolbce miarowej na 50 cm³. Do pierwszego cylindra kolorymetru wlewa się 5,00 cm³ mianowanego $Ti(SO_4)_2$, 1,0 cm³ 30%-go H₂O₂, 10,0 cm³ roztworu pomocniczego i wody do 50,0 cm³. Do drugiego cylindra wlewa

się 10,00 cm³ badanego płynu (z owych 50,00 cm³ całości), 1,0 cm³ 30%-go H₂O₂ i wody do 50,0 cm³. Potem wyrównywa się zabarwienie w obu cylindrach przez odlewanie cieczy: stężenie TiO₂ w badanym roztworze tak się ma do stężenia TiO₂ w płynie wzorcowym, jak wysokość warstwy tego płynu do wysokości warstwy roztworu badanego.

Gliny 106,00. Stosunek wysokości warstwy roztworu badanego, odpowiadającego $\frac{4}{5}$ dozy 106,00 gliny do wysokości warstwy płynu wzorcowego (miano = 0,07646 TiO₂) wynosił 1:0,524. To daje 1,18% TiO₂ w glinie.

Gliny 108,40. Ten sam stosunek, odpowiadający $\frac{4}{5}$ dozy, wynosił 1:0,541. To daje 1,19% TiO₂ w glinie

Średnio znaleziono w glinie 1,19% TiO₂.

Próbowaliśmy oznaczać TiO₂ przez stapianie mieszaniny owych tlenków z sodą, a potem rozpuszczenie stopu w 20%-ym H₂SO₄, pozostają wtedy na ściankach tygla ciemne plamy tlenków żelaza, nie znikające nawet po dłuższym kilkudziesięciominutowym grzaniu. I choć wskutek tego Fe₂O₃ w roztworze oznaczać wtedy nie można, to jednak kolorymetryczne oznaczenie w nim TiO₂ daje wyniki zadowalające (znaleziono tą drogą w badanej glinie 1,08 i 1,16% TiO₂).

d) *Obliczenie zawartości w glinie Al₂O₃* polega na odjęciu zawartości Fe₂O₃ i TiO₂ od znalezionej sumarycznej zawartości tlenków. Wypadło, że w analizowanej glinie znajduje się 29,13% Al₂O₃. Ta wielkość zawiera w sobie błąd, właściwy wymiarom, dokonywanym pośrednio.

v) *Oznaczanie CaO*. Przesącz po strąconych wodorotlenkach Fe, Ti i Al zagęszcza się do objętości ok. 30 cm³, zakwasza się dwunormalnym HCl (po kropli, ile trzeba) i zadaje 50,0 szczawianu amonu. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia, zadaje 1 cm³ stęż. amoniaku i ze strąconym szczawianem wapnia utrzymuje się w stanie wrzenia jeszcze przez $\frac{1}{2}$ godziny. Pozostawia się do drugiego dnia. Potem szczawian wapnia oddziela się na małym sączku i przepłukuje $\frac{1}{2}$ % roztworem szczawianu amonu z dodatkiem amoniaku. Sączek umieszcza się w tygielku platynowym; spala się; wszystko zaś mocno wypraża się do stałej wagi (30 min.). Na studzenie wstawia się do eksikatora z wapnem sodowanym, które powinno znajdować się również w szafce z wagami.

Gliny 95,30.	Z $\frac{2}{5}$ tej dozy otrzymano 0,27 CaO,	co stanowi 0,71% CaO
" 97,23	" " " " " 0,29	" " " 0,74%
		średnio 0,73% CaO

VI. *Oznaczanie MgO*. Przesącz od szczawianu wapniowego należy stężyć do objętości ok. 25 cm³ i na gorąco zadać 5 kroplami nasyconego roztworu Na(NH₄)HPO₄ i 1 cm³ amoniaku. Po ostygnięciu płynu dodaje się jeszcze 3 cm³ tegoż amoniaku i pozostawia do drugiego dnia. Po czym osad Mg(NH₄)PO₄·6H₂O oddziela się przez małe sączek, prze-

plukuje 2,5% amoniakiem; sączeek spala się i wszystko wypraża się przez 20 minut w tygielku platynowym do stałej wagi.

Gliny 95,30.	Z $\frac{2}{3}$ tej dozy otrzym.	0,38	Mg ₂ P ₂ O ₇ ,	co stanowi	0,36%	MgO
" 97,23	" " " " " "	0,33	" " "	"	0,31%	"
						średnio 0,34% MgO

VII. *Oznaczanie sodu i potasu.* W małym moździerzku agatowym uciera się starannie 600,0 CaCO₃ z 100,0 NH₄Cl. Trochę tej mieszaniny sypie się na dno tygielka platynowego; potem na tę warstewkę ok. 100,0 gliny i pokrywa się wszystko pozostałą ilością mieszaniny CaCO₃+NH₄Cl. Z kolei należy wymieszać wszystko bardzo starannie drutem platynowym. Tygielek, przykryty wieczkiem, umieszcza się ukośnie w trójkącie nad palnikiem i ogrzewa się ostrożnie, poczynając od brzegu i przesuwając płomień stopniowo pod dno. To trwać powinno 10 minut; jeszcze 10 min. należy ogrzewać na coraz to większym płomieniu, wreszcie 10 min. na pełnym płomieniu. Po ostygnięciu wyrzuca się stop na parowniczkę porcelanową o pojemności 45 cm³, wymywa resztki stopu gorącą wodą i ogrzewa parowniczkę przez 20 min. na łaźni. Osad oddziela się na sączku i przepłukuje się wrzącą wodą 6 razy. Przesącź stężą się na łaźni wodnej (w celu wydzielenia resztek osadu) i zlewa się przez maleńki sączeek do kolbki miarowej na 50,00 cm³; przy tym sączeek przepłukuje się starannie wodą.

a) *Oznaczenie Na₂O.* Odczynnik — octan uranylocynkowy, przyrządzony według H. H. Barbera i J. M. Kolthoffa¹⁰⁾. Roztwór do przepłukiwania — 95% alkohol, nasycony potrójnym octanem.

Dla oznaczenia Na₂O 10,00 cm³ z owych 50,00 cm³, zlanych do kolbki miarowej, zakwasza się 3 kroplami 2 n HCl i zagęszcza na łaźni do suchości. Po czym rozpuszcza się suchą substancję w gorącej wodzie; roztwór przelewa się przez maleńki sączeek do zlewki na ok. 20 cm³ i stężą do objętości 0,5—1,0 cm³. Skoro płyn ostygnie, dodaje się 3 cm³ odczynnika. Strącenie się osadu NaZn(UO₂)₃(CH₃COO)₉·9H₂O przyspieszamy przez pocieranie ścianki zlewki bagietką. W 1½ godziny po strąceniu się osad oddziela się na lejku szklanym Schotta (pojemność 3 cm³), przemywa 5 cm³ odczynnika i 6 razy owym alkoholem, nasyconym solą potrójną. Alkohol odpędza się z lejka drogą przedmuchiwania na pompie; z kolei osad suszy się na tymże lejku przez 10 min. w eksikatorze pod zmniejszonym ciśnieniem; potem jeszcze 10 min. w eksikatorze pod zwykłym ciśnieniem i waży się.

Gliny 96,14.	Z $\frac{1}{3}$ tej dozy otrzym.	1,71	octanu potrójn.	=	0,17%	Na ₂ O
" 124,14	" " " " " "	1,68	" " "	=	0,13%	"
" 100,10	" " " " " "	2,40	" " "	=	0,23%	"
" 103,00	" " " " " "	1,89	" " "	=	0,18%	"
						średnio = 0,18% Na ₂ O

b) *Oznaczenie K_2O* . 30,00 cm³ z reszty tych samych 50,00 cm³, umieszczonych w kolbce miarowej, zadać należy 300,00 t. z. handlowego węgla amonu, rozpuszczonego w 1 cm³ 2 n NH₃. Strącony CaCO₃ oddziela się na sączku i przemywa wodą, zawierającą trochę węgla amonowego i amoniaku. Przesącz zagęszcza się w małej parownicze (na 15 cm³) do suchości; przez łagodne ogrzewanie usuwa się z niego sole amonowe, co trwa około 15 minut. Potem nalewa się do parowniczkii 2 cm³ gorącej wody i wkłada kryształek chlorku barowego i tę mieszaninę zagęszcza się do suchości. Znów dolewa się 5 cm³ gorącej wody, oddziela się na sączku węgiel i BaSO₄, a przesącz zbiera się w tygielku platynowym, gdzie go się stęży do ok. 0,5 cm³. Następnie dodaje się 0,1 cm³ 70% HClO₄ i roztwór zagęszcza się najpierw na łaźni wodnej, a później na siatce do suchości. Z kolei suche nadchlorany należy wyekstrahować w tygielku 1 cm³ *bezwodnego i świeżo przedestylowanego octanu etylu*¹¹⁾ (w przeciwnym razie oprócz nadchloranów Na, Ca i Ba będzie się też rozpuszczał KClO₄), zlewając ekstrakt przez suchy szklany sączek schottowski. KClO₄, który się na ten sączek przedostał, należy rozpuścić we wrzącej wodzie do tegoż tygielka platynowego; po czym zawartość tygielka zagęścić do suchości.

Teraz następuje druga ekstrakcja soli, znajdujących się w tygielku, niewielką ilością octanu etylu; ekstrakt znów przelewa się z tygielka przez szklany sączek; KClO₄, który się wtedy na sączek przedostał, należy rozpuścić we wrzącej wodzie do tygielka platynowego i zawartość tygielka znów zagęścić do suchości.

Tabela porównawcza wyników.

Tableau comparatif des résultats.

<i>Analiza decygramowa</i> <i>Analyse décigrammique</i>	%	<i>Analiza centygramowa</i> <i>Analyse centigrammique</i>	%
Strata z prażenia	9,27		9,32
Perte après calcination			
SiO ₂	56,28		56,39
Fe ₂ O ₃	1,55		1,53
TiO ₂	1,19		1,16
Al ₂ O ₃	28,89		29,13
CaO	0,83		0,73
MgO	0,08		0,34
Na ₂ O	0,24		0,18
K ₂ O	1,56		1,59
	<hr/>		<hr/>
	99,89		100,37

Czas wykonania ok. 150 godz.
Durée d'exécution env. 150 h.

ok. 75 — 80 godz.
env. 75 — 80 h.

W ten sposób oczyszczony KClO_4 suszy się na łaźni piaskowej w t° około 350° do stałej wagi.

Gliny	96,14.	Z $\frac{3}{5}$	tej dozy	otrzym.	2,50	KClO_4	=	1,47%	K_2O
"	124,40	"	"	"	3,75	"	=	1,71%	"
						średnio	=	1,59%	K_2O

VIII. *Czas wykonania analizy.* Oznaczenie straty z suszenia i prażenia gliny i zawartości w niej ośmiu składników, gdy jednocześnie analizować dwie próby, zajmuje 75 — 80 godzin czasu.

Streszczenie.

Analiza centygramowa gliny daje w granicach dopuszczalnych te same wyniki, co decygramowa. Trochę za duża różnica wypadła między oznaczeniem MgO centygramowym (0,34%) a decygramowym (0,08%). Ale oznaczenie Mg jest wogóle trudne, tym bardziej, gdy się on znajduje w tak małej ilości. Zyskuje się na odczynnikach około 90%, na czasie około 50%.

Październik 1936

Zakład Chemii Nieorganicznej
Politechniki Warszawskiej.

R é s u m é.

On a exécuté l'analyse d'un échantillon d'argile par la méthode décigrammique (macroanalyse) et centigrammique (sémimicroanalyse) pour comparer les résultats de ces deux méthodes. Les résultats obtenus diffèrent dans les limites de tolérance (v. le tableau comparatif des résultats).

L'analyse centigrammique a permis cependant d'économiser env. 90% des matériaux et env. 50% du temps requis par la méthode décigrammique.

Octobre 1936.

Institut de chimie minérale de
l'Ecole Polytechnique de Varsovie

P R Z Y P I S Y.

- 1) Berl-Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmeth. III, 247 (1932);
- 2) Waleria Janczak, Roczniki Chem. 15, 298 (1935);
- 3) Z. Physik. Chem. 22, 237 (1897);
- 4) K. L. Maljarow, Chem. Zentr. 1930 I 1504, II 771.
- 5) Winifred C. A. Guthrie i Krystyna C. Miller, Mineralog. Mag. 23, 405 (1933)
- 6) R. C. Chirnside, Chem. Zentr. 1936 II 848;
- 7) Waleria Janczak, Roczniki Chem. 16, 377 (1936)
- 8) T. Miłobędzki, Roczniki Chem. 15, 294 (1935);
- 9) E. Knecht, Ber. 36, 166 (1903). Tenze i E. Hibbert Ber. 37, 1549 (1903); L. Brandt, Chem. Ztg. 48, 265 (1924); W. W. Kraft, W. A. Palousow, A. J. Schapiro i J. M. Skibina, Chem. Zentr. 1936 I 2613; William D. Mc. Farlane, Chem. Zentr. 1936 I 4947;
- 10) J. Am. Chem. Soc. 50, 1625 (1928);
- 11) W. F. Hillebrand i G. E. F. Lundell, Applied Inorganic Analysis, 523 (1929).

Książki nadesłane do redakcji.

Tables Annuelles de Constantes et Données Numériques (1931—1934).

W parze z szybko wzrastającą liczbą prac naukowych w dziedzinie fizyki i chemii potrzeba tablic, dających krytyczne zestawienie danych liczbowych, jest coraz silniejsza i to nie tylko ze względu na praktycznie bardzo trudne poszukiwanie wyników w oryginalnych pracach, ale również ze względu na możliwość oparcia się w wyborze wielkości na autorzytcie autora tablic z danej dziedziny. Z tych powodów ukazanie się nowych tablic lub nowych opracowań pewnych gałęzi wiedzy jest dla tych, którzy pracują naukowo, zawsze ważnym zdarzeniem, zdarzeniem nie zawsze może dostatecznie docenianym.

Ostatnie trzy zeszyty *Tables Annuelles de Constantes et Données Numériques* (z tekstem francuskim i angielskim), które wyszły niedawno z druku, są właśnie takim wydarzeniem, zasługującym na uwagę.

1. I. Joliot-Curie, B. Grinberg i R. J. Walen. *Radioactivité*. (Cena fr. 30 — w oprawie).

Zeszyt ten zawiera dane liczbowe z dziedziny promieniotwórczości, fizyki jądra i reakcji jądrowych z prac od 1934 roku do kwietnia 1936 r. i dzieli się na dwie części: część *A* (str. 1 do 15) obejmującą promieniotwórczość naturalną, i część *B* (str. 15 do 57), zawierającą dane o przemianach (reakcjach) jądrowych, o promieniotwórczości sztucznej, o neutronach i pozytronach. Tytuły poszczególnych działów wskażą najlepiej, jak wszechstronnie jest materiał poruszony. Część *A*: okresy połowkowe; promienie α ; promienie β (widma i energia); promienie γ (widma i absorbcja); promieniotwórczość potasu i ziem rzadkich; kalorymetria; zjawiska chemiczne promieniotwórczości, promieniotwórczość w przyrodzie (minerały i wody). Obfity dział o promieniach α jest podzielony na dalsze grupy: widma i energia; jonizacja; zasięg cząstek α w różnych gazach; zmiana szybkości w gazach i rozpraszanie przez jądra atomowe. Część *B*: przemiany (reakcje) jądrowe i promieniotwórczość sztuczna, protony, izotopy trwałe; neutrony i pozytrony. W pierwszym z tych paragrafów, obejmującym 30 stron, mamy zebrane wszystkie znane reakcje jądrowe z podaniem średnic czynnych, bilansów energetycznych i t. p. Ten olbrzymi materiał wraz z bardzo dobrymi objaśnieniami i 4 stronami bibliografii składają się na najciekawsze części tego zeszytu. Z bardzo pożytecznych tablic należy wymienić zamianę szybkości protonów na ich energię i zasięg.

O wartości tego zeszytu dla pracy naukowej nie ma potrzeby pisać; każdy, kto ma wgląd w gwałtowny rozwój fizyki jądra w ostatnich latach, dobrze zrozumie znaczenie kompletnych i krytycznych tablic, obejmują-

cych prace z przed pół roku. Drobne usterki w nie zawsze szczęśliwym oznaczeniu w tekście bibliografii oraz w nomenklaturze (l'effet protonique) nie ujmują wartości publikacji.

2. M. Magot. **Effet Raman.** (Cena fr. 45 — w oprawie).

Zeszyt ten obejmuje badania zjawiska Ramana z lat 1931 do 1934. Część pierwsza (str. 1 do 19) dotyczy substancji nieorganicznych; część druga (str. 20 do 102) — substancji organicznych, a część trzecia zawiera uwagi teoretyczne. Część pierwsza zawiera dane o pierwiastkach, związkach nieorganicznych i elektrolitach. W drugiej części omówiona jest najpierw seria związków alifatycznych z podgrupami: związki nasycone i związki nienasycone; dalej seria związków aromatycznych, podzielona na benzen z pochodnymi oraz terpeny, wreszcie związki heterocykliczne. W dodatku do tego działu mamy dane o oksymach, cukrach i pochodnych karotenu oraz o roztworach i mieszaninach. Bardzo cenna jest część trzecia, teoretyczna, dająca przejrzysty przegląd możliwych drgań w cząsteczkach (z przykładami) oraz obfitą bibliografię prac teoretycznych nad zjawiskiem Ramana i nad drganiami cząsteczek. Należy podkreślić bardzo sumienny i krytyczny wybór danych, ułożenie bibliografii prac według kompletności zawartych w nich pomiarów oraz podanie natężeń prążków, co wobec różnej jakości metod jest zagadnieniem trudnym. Publikacja ta jest obecnie, wobec tak ważnej roli, jaką gra zjawisko Ramana w badaniach budowy cząsteczek, nieodzowna w pracy naukowej chemika.

3. E. Darmois. **Pouvoir rotatoire.** (Cena fr. 30.— w oprawie).

Zeszyt ten zawiera dane o skręcalności (zdolności skręcania płaszczyzny polaryzacji światła) różnych substancji. Pierwszy rozdział podaje skręcalność różnych związków chemicznych w stanie jednorodnym i w roztworach. Następnie w krótkim rozdziale drugim są podane wiadomości o wpływie temperatury, koncentracji i rozpuszczalnika na skręcalność. Bardzo duży materiał liczbowy o dyspersji rotacyjnej jest omówiony w obszernym rozdziale trzecim. Rozdział czwarty zawiera ciekawe dane o skręcalności wtórnie rozpuszczonych związków racemicznych. W krótkim rozdziale piątym są zebrane dane o skręcalności zmiennej w przypadku przestawień izomerycznych i racemizacji oraz dla zjawisk hydrolyzy. Wpływ domieszek na skręcalność jest objęty rozdziałem szóstym; wreszcie rozdział siódmy daje parę danych bibliograficznych o ogólnych teoriach w tej dziedzinie badań.

Zeszyt, zawierający ogromną ilość starannie dobranego materiału, zyskałby, gdyby miał więcej tekstu objaśniającego; brak ten jednak nie wpływa na wielką wartość tej publikacji dla pracowników naukowych.

Roman Smoluchowski.

Prof. dr. Jan Zawidzki. **Chemia nieorganiczna**. Tom II. str. 732 + XXIX, przejrzał i uzupełnił prof. dr. Mieczysław Centnerszwer z udziałem inż. M. Łązniewskiego. Wydawnictwo Kasy im. Mianowskiego. Warszawa, 1936. (Cena zł. 18.— brosz.).

W lipcu bieżącego roku ukazał się II tom Chemii nieorganicznej Jana Zawidzkiego, zmarłego profesora Politechniki Warszawskiej.

Od chwili wydania również pośmiertnego I tomu ubiegło cztery lata. Ten czas wydaje się długi, jeśli patrzymy ze strony potrzeb szerokich rzesz chemików polskich, krótki, jeśli się zważy, jak dużo i jak rzetelnej pracy pochłonęła ta piękna książka. Mieści ona dalszy ciąg skrzętnie zebranego i starannie, z należnym pamięci autora pietyzmem zachowanego dorobku jego myśli i słowa, mieści także obfity materiał uzupełnień, w którym profesor M. Centnerszwer jako redaktor dzieła nagromadził wszystko istotne i cenne, co w ostatnich czasach wzbogaciło zakres wyłożonej w książce dziedziny wiedzy. Rzecz została przedstawiona w sposób niezwykle jasny i barwny.

Tom drugi „Chemii Nieorganicznej“ zawiera naukę o metalach. We wstępie znajdujemy pięknie ujętą systematykę pierwiastków, którą wieńczy układ okresowy. Dalej następuje ogólne opracowanie metali i stopów. Metale lekkie i ciężkie nie są traktowane oddzielnie. Kolejność rozdziałów odpowiada porządkowi grup układu okresowego, przy tym obie kolumny, stanowiące wspólną grupę, jeśli tylko obie one mieszczą metale, występują w wykładzie obok siebie; zatem miedziowce obok potasowców, kadmowce obok wapniowców, talowce i plejada lantanowców obok pierwiastków rodziny glinu. Z pierwiastków czwartej grupy rozpatrzone zostały w drugim tomie tytanowce (german, cyna i ołów znalazły miejsce w pierwszym tomie po węglu i krzemie), z piątej wana-dowce, z szóstej chromowce, z siódmej manganowce, z ósmej żelazowce oraz metale grupy platyny.

Systematyczny bieg wykładu urozmaicony został w tomie drugim licznymi wiadomościami z dziedziny geochemii (piękny wykład: rola soli mineralnych w organizmie zwierzęcym), elektrochemii, wreszcie technologii chemicznej nieorganicznej.

Zwłaszcza obszernie została potraktowana radiologia i nauka o budowie atomu. Obu tym gałęziom wiedzy poświęcono w książce z górą 170 stron. To opracowanie jest w chwili obecnej najbardziej wyczerpującym i najbardziej nowoczesnym kursem nauki o pierwiastkach w literaturze naukowej polskiej. Osobny też rozdział poświęcony został związkom zespolonym i teorii Wernera (stron 18).

Zalety stylu profesora Zawidzkiego, któremu w wielu miejscach książki dorównywa wykład uzupełnień, umiejętnie dobrane rysunki, wśród których kilka własnoręcznych rysunków autora (np. rysunki 177—

182), sprawiają, iż książka może służyć nie tylko jako podręcznik do poważnych studiów, ale również w wielu miejscach jako porywająca lektura.

Wielkiej wartości dzieła nie zdołają zmniejszyć nieliczne przeoczenia korekty; przytoczę zauważone trzy: wzór na masę elektronu na str. 260, liczba, wyrażająca wartość elementarnego ładunku elektrycznego na str. 305, reakcja spalania i utleniania żelaza na str. 637.

Całość książki przedstawia się bardzo estetycznie. Na specjalne wyróżnienie zasługuje strona graficzna wydania, przynosi ona chlubę Kasie im. Mianowskiego.

S. Pleśniewicz.



Wydawnictwa Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

CZASOPISMA:

ROCZNIKI CHEMII — dwumiesięcznik.

Prenumerata roczna zł. 22.50; cena zeszytu pojedynczego zł. 3.75.

ROCZNIKI CHEMII. Tomy I—XV (1921—1935), po 9 zeszytów, rocznie.

Pojedyncze tomy: I—V po 3 zł., VI—X po 5 zł., XI—XIII po 8 zł., XIV—10 zł., Komplet t. I—XIV — 65 zł. (bez oprawy). Oprawa—po 4 zł. za tom.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY — miesięcznik.

Prenumerata roczna zł. 36.—; półrocznie zł. 20.—.

WYDAWNICTWA KSIĄŻKOWE:

JAN ZAWIDZKI †, *Kinetyka Chemiczna*, wyd. Komitetu Uczczenia pamięci prof. J. Zawidzkiego, Warszawa, 1931, str. VIII+254 zł. 4.—

STANISŁAW PLEŚNIEWICZ, *Klasyfikacja pierwiastków chemicznych w świetle rozwoju nauki o pierwiastkach*, Warszawa 1931, str. 168. zł. 6.—, dla czł. zł. 5.—, dla studentów zł. 2.50

STEFAN OTOLSKI, *Związki inozytofosforowe*, Warszawa 1931, str. 82 zł. 3.50

ANTONI KORCZYŃSKI †, *Preparatyka organiczna. Metody utleniania i dehydrogenacji w chemii organicznej*, Poznań 1930, str. XXIV + 173 zł. 4.—

ADOLF LEPAPE, *Nieciągłość i jedność materii. Obecny stan nauki o atomach i ich budowie*. Warszawa 1922, str. 98 zł. 1.50

LUDWIK SZPERL, *Początki i rozwój analizy elementarnej*. Warszawa 1931, str. 14 zł. —.50

JAN ZAWIDZKI †, *Instrukcja dla piszących referaty z prac chemicznych*. Warszawa 1923, str. 8 zł. —.30

* * * *Unia Młędz. Chemii Czystej i Stosowanej. I. Symbole fizyczno-chemiczne. II. Skróty bibliograficzne*. Warszawa 1920, str. 20 zł. —.50

Wydawnictwa P. T. Ch. nabywać można w Sekretariacie, Warszawa, Politechnika, Polna 3, Polskie Towarzystwo Chemiczne w godz. od 10-ej do 15-ej. (Tel. 8-39-40).

Sekretariat Polskiego Towarzystwa Chemicznego zwraca się z apelem do tych PP. Członków Towarzystwa, którym nie zależy na posiadaniu kompletu ROCZNIKÓW CHEMII, by zechcieli łaskawie ofiarować

ZESZYTY TOMU XI (1931)

na cel skompletowania kilku egzemplarzy całości wydawnictwa. (Tom ten jest prawie całkowicie wyczerpany). Kompletu zostaną rozesłane do bibliotek oraz posłużą jako materiał do wymiany za wydawnictwa zagraniczne.

OD REDAKCJI.

NA MOCY UCHWAŁ ZARZĄDU GŁÓWNEGO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO;

W ROCZNIKACH CHEMII MOGĄ BYĆ DRUKOWANE jedynie prace członków Polskiego Towarzystwa Chemicznego, zawierające opisy i wyniki badań oryginalnych, które nie były uprzednio ogłoszone drukiem. Treść prac opublikowanych w Rocznikach Chemii nie może być powtórzona w innych czasopiśmiech bez uzyskania przez autora wzgl. wydawnictwo zgody redakcji.

Prace są ogłaszane bezpłatnie. Gdy jednak całkowita objętość pracy przekroczy w druku 8 stron i znajduje się w niej ponad 160 cm² klisz kreskowych lub 120 cm² klisz siatkowych, autor ponosi koszt druku nadliczbowych stron i sporządzenia dalszych klisz (por. cennik).

Redakcja nie może ogłaszać prac dzielonych na części, które nie obejmują całokształtu opracowania opisywanego zagadnienia.

ODPOWIEDZIALNOŚĆ za treść prac ponoszą autorzy. Za układ tekstu, pisownię i słownictwo odpowiada redakcja.

ODBITEK autorzy otrzymują 50 egzemplarzy bezpłatnie; większą liczbę odbitek, odbitki w okładkach lub na lepszym papierze — po pokryciu kosztu ich sporządzenia (por. cennik).

KOREKTĘ (drugą) prowadzą sami autorzy, przy czym ponoszą oni koszty, spowodowane dokonywaniem większych zmian w pierwotnym tekście rękopisu.

PRACE winny być pisane możliwie zwięźle i treściwie i zawierać na końcu krótkie streszczenie najważniejszych wyników. Do prac należy dołączyć również streszczenie (może być szczegółowe) w języku obcym: angielskim, francuskim, niemieckim lub włoskim. W wybranym przez autora języku mogą być także podane dodatkowo tytuły i nagłówki tablic dołączonych do prac.

PRZYPISY należy podawać na końcu pracy; winny one zawierać początkową literę imienia oraz nazwisko autora pracy, skrócony tytuł czasopisma (według skrótów opracowanych przez „American Chemical Society”), tom oraz początkową stronę pracy, wreszcie rok wydawnictwa w nawiasie jak np.: R. Robertson, J. Chem. Soc. 94, 1241 (1909); A. F. Fourcroy, Ann. Chim. Phys. [1] 21, 189 (1797), L. H. Van't Hoff, Z. Physik Chem. 16, 411 (1895); O. Wallach, F. I. Pount, B.28, 2714 (1895). Prace cytowane parokrotnie winny być podane w przypisach raz jeden, a wszystkie odnośniki do nich posładać ten sam numer.

PRACE DO DRUKU należy nadsyłać do Redakcji w 2 egzemplarzach, pisanych na maszynie na jednej tylko stronie oddzielnych kartek numerowanych. Miejsca na rysunki należy zaznaczać w sposób następujący: rys. 3

RYSUNKI, możliwie najprostsze, winny być wykonane starannie, czarnym tuszem na oddzielnych kartkach białego papieru rysunkowego liniami o grubości conajmniej 1 mm; najmniejsza dopuszczalna wielkość cyfr i liter napisów umieszczonych na rysunkach wynosi 8 mm (cyfry i litery duże) wzgl. 6 mm (litery małe).

CENNIK (może ulec zmianom zależnie od wahań cen rynkowych): Druk nadliczbowej strony tekstu (2950 znaków lub ich miejsce) zł. 13.50. Odbitki: bez okładek 50 szt. — zł. 10.—, 100 szt. — zł. 18.—, w okładkach 50 szt. — zł. 16.—, 100 szt. — zł. 30.—. Okładki do bezpłatnych odbitek autorskich za dopłatą zł. 6.—. Okładki odbitek z umieszczonym specjalnym tekstem—za dopłatą dalszych zł. 5.—. Klisze: 1 cm² kliszy kreskowej gr. 6, 1 cm² kliszy siatkowej — gr. 8.

ADRES REDAKCJI: Warszawa, Politechnika, Polna 3, Zakład Chemii Nieorganicznej, pokój 73. Tel. 9-39-42.

ADRES ADMINISTRACJI: Warszawa, Politechnika, Polna 3, Polskie Towarzystwo Chemiczne. Tel. 8-39-40.

REDAKTOR PRZYJMUJE w poniedziałki i piątki o 18-ej (oprócz okresów ferii).

ADMINISTRACJA CZYNNĄ—od 10-ej do 15-ej, w soboty od 10-ej do 13-ej.

ROCZNIKI
publiés par la Société Chimique

Novembre — Décembre 1950.

SOMMAIRE.

A. COMPTES RENDUS:	Pg.
1. Compte rendu des Séances du Conseil d'Administration	XV
2. Compte rendu des Séances Scientifiques	XVI
B. MÉMOIRES:	
68. <i>K. Dziewoński</i> et <i>W. Dymek</i> : Synthèses des composés du type des 2,4-diarylaminquinoléines	479
69. <i>A. Zmaczyński</i> : Recherches ébullométriques et tonométriques sur les liquides purs. III. Le tétrachlorure de carbone comme étalon physico-chimique	486
70. <i>E. Płazek</i> et <i>Z. Rodewald</i> : Recherches sur la 3-oxypyridine. Nitration, ioduration, la 2,3-dioxypyridine	502
71. <i>H. Kuczyński</i> , <i>E. Sucharda</i> et <i>A. Surmiński</i> : Sur la réaction du 1- et du 2-nitronaphtalène ainsi que du 1,5-dinitronaphtalène avec la glycérine et l'acide chlorhydrique	509
72. <i>H. Kuczyński</i> et <i>E. Sucharda</i> : Sur la réaction des 5-, 6-, 7- et 8-nitroquinoléine avec la glycérine et l'acide chlorhydrique	513
73. <i>T. Mazoński</i> , <i>T. Mielecki</i> et <i>E. Sucharda</i> : Sur la réaction du <i>o</i> - et du <i>p</i> -nitrotoluène ainsi que du <i>p</i> -nitrophénol avec la glycérine et l'acide chlorhydrique	519
74. <i>M. Wojciechowski</i> : Sur les mesures de quelques constantes physico-chimiques du benzène	524
75. <i>W. Kemula</i> et <i>M. Michalski</i> : Études polarographiques. IV. Le phénomène d'exaltation des courants limites. L'influence de l'oxygène sur la valeur des courants limites de divers cations	535
76. <i>K. Hrynakowski</i> et <i>H. Staszewski</i> : L'équilibre des phases solide et liquide dans les systèmes organiques ternaires. XIV. Système ternaire formé par les isomères de l'acétotoluidine	542
77. <i>J. Pająk</i> : Les réactions du 1-hydroxylaminenaphtalène en présence de l'acide sulfurique ainsi que de l'acide chlorhydrique	551
78. <i>K. Karczewski</i> : Sur les tensions électriques dans la zone de contact de deux phases liquides. V.	560
79. <i>K. Jabłczyński</i> : Les isothermes de vapeur et la ligne de condensation du dioxyde de carbone. VIII.	566
80. <i>H. Jabłczyńska-Jędrzejewska</i> et <i>J. Domański</i> : L'empoisonnement des électrodes à hydrogène par l'hydrogène sulfuré	574
81. <i>T. Miłobędzki</i> et <i>J. F. Grębski</i> : L'analyse centigrammique (sémi-micro-) minérale. V. L'analyse des argiles	582
C. BIBLIOGRAPHIE	593