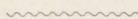


O diazotowaniu aniliny.

Przez

Stefana Niementowskiego i Jana Roszkowskiego.



Rzecz przedstawiona na posiedzeniu Wydz. mat.-przyr. w dniu 6 lipca 1896 r.
ref. czł. Olszewski.



Od szeregu lat przerabia przemysł fabryczny tysiące kilogramów rozmaitych aromatycznych aminów, podczas diazotowania i następnego kombinowania z fenolami, na cenne barwiki azowe. Mimo to nie mamy w literaturze chemicznej wyczerpujących prac, któreby się zajmowały pierwszymi stadyami owej produkcji, tj. procesem diazotowania aminów. Fakt ten tłumaczymy prostotą wykonywanych manipulacji, do których wystarcza zupełnie inteligencja robotnika fabrycznego. Gdy jednak przyjrzymy się dokładniej tym operacjom, chociażby co do najprostszego aromatycznego aminu, aniliny, to znajdziemy, że w procesie diazotowania zawiera się wiele nowych, dotąd nie dostrzeżonych momentów tak pod względem czysto chemicznym jak i fizyczno-chemicznym.

Do podjęcia tej pracy skłoniły nas spostrzeżenia zebrane dawniej na związkach diazoamidowych¹⁾ z których jeden z nas wysnuł mniemanie, że połączenia diazoamidowe powstają chętnie z aminów obojętnych, zaś diazowe z aminów o silnie zasadowym charakterze lub z ta-

¹⁾ Stefan Niementowski: Rozprawy Akad. Umiej. XXIV. 290. Ber. d. d. chem. Ges. XXVI. 49.

kich, które zawierają w rdzeniu benzolowym kwaśne grupy, np. COOH. Zaznaczono już wówczas, że przebieg diazotowania może też być różny zależnie od natury azotynów, kwasów używanych do ich rozkładu i wreszcie względnych ilości owych materyj.

Z tego rozległego tematu wybraliśmy na razie i wspólnie opracowali przebieg diazotowania najprostszego aromatycznego aminu, tj. aniliny. Staraliśmy się poznać tę reakcję w jej zależności od czasu działania, rozpuszczalności, elektrolitycznej dyssojacji i stosunków ilości mas wprowadzonych w system chemiczny, w warunkach ile możności jednakowych, a więc w stałych temperaturach itp., — ze względu na jakość i ilość wytwarzanych w niej produktów.

Ujmujemy rzecz w cztery rozdziały, a mianowicie:

- I. Oznaczenia rozpuszczalności i przewodnictwa galwanicznego.
- II. Anilina i azotyny w obojętnych wodnych roztworach.
- III. Sole anilinowe i azotyny w obojętnych wodnych roztworach.
- IV. Sole anilinowe i azotyny w kwaśnych wodnych roztworach.

Wyniki i uogólnienia doświadczeń omawiamy w odpowiednich miejscach i w zakończeniu tekstu.

I. Oznaczenia rozpuszczalności i przewodnictwa galwanicznego.

Wyniki tych pomiarów zestawiamy dlatego na naczelnem miejscu, ażeby ułatwić ocenę następnych spostrzeżeń ze stanowiska teorii elektrolitycznej dyssojacji. Skoro do naszych celów wystarczała przybliżona dokładność, oznaczaliśmy rozpuszczalność azotynów i soli anilinowych w temperaturze 15°C, a przewodnictwo galwaniczne w 25°C, pomimo że doświadczenia wzajemnego oddziaływania na siebie tych ciał odbywały się po większej części w 0°.

Oznaczenia rozpuszczalności azotynów.

W literaturze podane są sprzeczne wartości stałej rozpuszczalności azotynu srebrowego; o innych azotynach nie znaleźliśmy wogóle żadnej wzmianki. Nasze oznaczenia dały także wartości dość różne, np. co do azotynu srebrowego wyższe, gdy oznaczano zawartości stałej soli w roztworze, otrzymanym przez dłuższe skłócanie zawiesiny i odfiltrowanie części nierozpuszczalnej w zwykłej temperaturze, — a niższe, gdy roztwór azotynu srebrowego nasycony w temperaturze około 50°C.

pozostawiono w zwykłej temperaturze, a po 24 godzinach odfiltrowano od wydzielonej części azotynu i oznaczono w ługu poksztaltnym ilość pozostalego azotynu srebrowego.

100 cm ³ wody rozpuszczają w 12°C.		
0.293,	0.29885 gr.,	0.2676 gr. azotynu srebrowego
83.25 gr.	79.52 gr.	azotynu sodowego
138.49 gr.	137.916 gr.	azotynu potasowego.

Oznaczenia rozpuszczalności soli anilinowych.

100 cm ³ wody rozpuszczają w 15°C.		
5.6409 gr.	6.58 gr. siarkanu anilinowego	
17.762 gr.	chlorowodanu anilinowego.	

Oznaczenia przewodnictwa galwanicznego.

Przewodnictwa galwaniczne były oznaczane metodą F. Kohlrauscha¹⁾, sposobem i aparatami opisanymi bliżej przez W. Ostwalda²⁾. W tablicach podajemy pod v koncentracją roztworu, a mianowicie ilość litrów wodnego roztworu, zawierającego gram drobinę badanej istoty; w rubryce μ przewodnictwo drobinowe roztworu w 25°C, zaś pod α współczynnik jonizacji (aktywności czyli dysocjacji), t. j. stosunek dysocjacji roztworów skończenie rozcieńczonych wobec dysocjacji roztworu nieskończenie rozcieńczonego, przytem jak zwykle oznaczano przewodnictwo roztworu nieskończenie rozcieńczonego, liczbą przewodnictwa doświadczalnie określoną przy największym stopniu rozcieńczenia, zwiększoną stałą obrachowaną z różnic pojedynczych przewodnictw drobinowych.

1. Azotyn srebrowy: Ag NO₂.

v	μ	$\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$
50	74.5	0.57
64	82.5	0.63
128	95.3	0.73

¹⁾ F. Kohlrausch: Wied. Ann. d. Phys. u. Chem. XI. 653. XXVI. 160.

²⁾ W. Ostwald: Ztschr. f. physik. Chem. 2. 561.

256	105·85	0·81
512	114·45	0·88
1024	121·6	0·94
2048	128·4	0·98
∞	130·0	1·0

2. Azotyn sodowy: Na NO₂.

ν	μ	$\alpha = \frac{\mu_\nu}{\mu_\infty}$
16	99·59	0·81
32	103·2	0·84
50	104·5	0·85
64	105·6	0·86
128	108·5	0·88
256	111·3	0·91
512	114·1	0·93
1024	117·5	0·96
2048	122·0	0·99
∞	123·0	1·0

Z powyższego obliczono na azotyn sodowy

ν	μ	$\alpha = \frac{\mu_\nu}{\mu_\infty}$
10	95·5	0·77
20	101·4	0·82

Ponieważ azotyny srebrowy i sodowy okazują normalny przebieg dysocjacji, więc można było użyć liczb ich przewodnictw do obliczenia chyżości jonów NO₂. Wartości graniczne przewodnictwa drobinowego najsilniej rozcieńczonych rozczyńców μ_∞ są sumą chyżości obydwu składowych jonów; te wartości graniczne podług powyższych obliczeń wynoszą dla

$$\text{Ag NO}_2 : \mu_\infty = 130\cdot0; \quad \text{Na NO}_2 : \mu_\infty = 123\cdot0$$

Chyżość jonów srebrowych oznaczyli bardzo dokładnie Loeb i Nernst¹⁾.

$$\text{Ag} = 59\cdot1$$

¹⁾ Morris Loeb u. Walther Nernst: Zeitsch. f. phys. Chem. 2. 948.

zaś chyżość jonów sodowych wyraża Ostwald¹⁾ liczbą

$$Na = 49.2$$

wobec tego oblicza się z przewodnictwa azotynu srebrowego chyżość jonu $NO_2 = 70.9$

$$130 - 59.1 = 70.9,$$

a z przewodnictwa azotynu sodowego

$$123 - 49.2 = 73.8$$

znajdujemy liczbę 73.8 jako chyżość jonu NO_2 .

Z obydwu oznaczeń obliczona średnia chyżość jonu

$$NO_2 = 72.3$$

wartość o siedm jednostek wyższa od chyżości jonu $NO_3 = 65.1$.

3. Azotyn potasowy: KNO_2 .

v	μ	$\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$
16	132.6	0.82
32	138.6	0.85
50	140.2	0.86
64	142.1	0.87
128	145.5	0.89
256	148.8	0.90
512	151.9	0.93
1024	156.6	0.96
2048	162.0	0.99
∞	162.6	1.0

obliczono na azotyn potasowy następujące wartości:

10	130.0	0.80
20	136.0	0.83

¹⁾ Wilh. Ostwald: Lehrbuch d. allgem. Chem. [2] II. 675.

4. Chlorowodan anilinowy $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$.

v	μ	$\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$
10	92·5	0·55
16	94·5	0·56
20	95·8	0·57
32	99·7	0·59
64	106·2	0·63
128	113·3	0·67
256	121·9	0·72
512	132·9	0·79
1024	147·5	0·88
2048	166·3	0·99
∞	(168·0)	1·0

5. Siarkan anilinowy $(C_6H_5NH_2)_2H_2SO_4$.

v	μ	$\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$
10	129·0	0·43
16	141·0	0·47
20	146·5	0·49
32	159·0	0·53
64	174·7	0·58
128	194·7	0·65
256	214·7	0·71
512	239·2	0·79
1024	265·7	0·88
2048	297·8	0·99
∞	(298·0)	∞

Liczby dwu ostatnich tablic okazują, że w mniejszych rozcieńczeniach, aż do około $1/250$, chlorowodan aniliny jest lepszym przewodnikiem aniżeli siarkan aniliny; mniejszy stopień dysocjacji siarkanu jest prawdopodobnie spowodowany dwiema drobinami nieprzewodnika aniliny zawartego w tej soli ¹⁾.

Tak w chlorowodanie jak i w siarkanie anilinowym przewodnictwo galwaniczne przebiega anormalnie. W obydwu przypadkach przewodnictwo galwaniczne zwiększa się ciągle i stale; nawet w wielkich rozcień-

¹⁾ Porównaj Arrhenius: Svenska Vet. Akad. Handlingar 13:1.

czeniuach, jak $\frac{1}{512}$ itp., nie okazuje ono dążności osiągnięcia wartości stałej, dlatego wynik obliczenia μ_{∞} ma tylko wątpliwą wartość. Fakty te wskazują, że w roztynach chlorowodanu, a szczególnie siarkanu anilinowego występują zjawiska hydrolizy.

Rzecz ta przedstawia się zupełnie podobnie w tablicy 3 na azotynie potasowym.

II. Anilina i azotyny w obojętnych wodnych roztynach.

O reakcyi pomiędzy wolną aniliną i azotynami nie znaleźliśmy w literaturze żadnej wzmianki. Odkrywca związków diazowych i diazomidowych, Piotr Griess, zajmował się studjami działań soli anilinowych w kwaśnych roztynach na azotyny, lub wolnej aniliny w roztynach wysokowych lub eterowych na gazowy bezwodnik azotawy; do ostatnich czasów nie było teoretycznej przyczyny do badania systemów jak anilina i azotyny w obojętnych wodnych roztynach. Stosunki te zmieniły się bardzo w dzisiejszym stanie nauki. Z góry można było przewidzieć, że obserwacya powyższych systemów nie będzie bezowocna, a w każdym razie była teoretycznie uzasadniona względami, które w dalszym ciągu bliżej określimy po uprzednim zestawieniu doświadczeń. —

W pracy naszej użyliśmy chemicznie czystych preparatów pochodzących z fabryki C. A. F. Kahlbauma w Berlinie.

Azotyn srebrowy i anilina.

Ze względu na azotyn srebrowy, który w wodzie jest trudno rozpuszczalny, operowaliśmy z cieczami znacznie rozcieńczonemi, a mianowicie rozpoczęliśmy doświadczenie w roztynach $\frac{1}{50}$ normalnych. Skoro jednak drobiny materii zawartej w roztynach bardzo rozcieńczonych, podlegają prawom poznanym u gazów doskonałych, przeto pomiary takich systemów są cenniejsze tem bardziej, że są one mniej zależne od pewnych, nieuchwytnych wpływów ubocznych, występujących w roztynach skoncentrowanych.

W warunkach zwykłej temperatury pokojowej około 16°C , w rozproszonem świetle pracowni, wytworzyliśmy wodny system równodrobinowych ilości aniliny i azotynu srebrowego, z jednego litra roztynu, zawierającego 1.86 gr. aniliny i jednego litra zawiesiny zawierającej 3.08 gr. azotynu srebrowego, i przechowaliśmy go w spo-

koju przez 30 dni w flasce zamkniętej szczelnie szklanym korkiem. W ciągu tego czasu ciecz zrazu bezbarwna stała się zielonawo-żółtą i osadziła na dnie flaszki osad, który zebrany dnia trzydziestego na ważonym sączku, ważył po osuszeniu na powietrzu

Osad I 0.1955 gr.

Osad ten był głównie solą srebrową diazoamidobenzolu ($C_6H_5)_2N_3Ag$ z przymieszką małej ilości wolnego diazomidobenzolu ($C_6H_5)_2N_3H$.

Przesącz od osadu I rozcieńczyliśmy wodą do ogólnej objętości trzech litrów roztworu i pozostawiliśmy nadal w tych samych warunkach. Po upływie dalszych dni trzydziestu ważył zebrany na filtrze

Osad II 0.5210 gr.

Barwa jego była zielonawą; temperatura topienia się i równoczesnego wybuchu $195^{\circ}C$.

Przesącz osadu II sprowadziliśmy do objętości czterech litrów roztworu i pozostawili znowu w spokoju dalszych dni trzydzięci. Po ich upływie zebrany

osad III ważył 1.0070 gr.

miał barwę zielonawo-żółtą, topniał i wybuchał w $203^{\circ}C$.

Przesącz osadu III rozcieńczyliśmy dalszą ilością wody do objętości pięciu litrów roztworu i pozostawiliśmy go dwa miesiące w tych samych jak poprzednio warunkach.

W dniu sześćdziesiąt pierwszym, odsączony.

osad IV ważył 1.0260 gr.

był zabarwiony żółto z odcieniem blado zielonym, topniał i wybuchał w 200° . Przesącz tego osadu, dokładniej zresztą nie badany, posiadał bardzo słaby zapach, przypominający nieco izobenzonitril.

Osady II, III i IV były prawie chemicznie czystą solą srebrową diazoamidobenzolu.

Azotyn sodowy i anilina.

Ażeby uzyskać liczby porównawcze z poprzedniami, pracowaliśmy tu w pierwszym doświadczeniu z cieczami $1/50$ normalnemi w tych samych jak powyżej warunkach.

Doświadczenie I. Zmieszaliśmy 1 l., roztworu 1.86 gr. aniliny z 1 l. roztworu zawierającego 3.45 gr. azotynu sodowego. Z cieczy o reakcyi słabo alkalicznej, z biegiem czasu pożąkłej, zebraliśmy po upływie dni trzydziestu

osad I wagi 0·0110 gr.

Przesącz rozcieńczony wodą do objętości 3 litrów osadził w ciągu dalszych dni trzydziestu

osad II wagi 0·1230 gr.

Osad ten nie stopniał, a tylko kureczył się w temperaturze około 310°, mimo to barwił wrzący benzol czerwono, tak samo jak i osad I; z poddestylowanego benzolowego rozczywnu krystalizował się diazoamidobenzol topniejący w 90°. Z tego zachowania się wnosimy: że osad pierwotnie był solą sodową diazoamidobenzolu, istotą nietrwałą, ulegającą wpływom hydrolitycznym przez gotowanie z benzolem, skutkiem tego rozkładu odnaleźliśmy już w rozczywie benzolowym wolny diazoamidobenzol.

Przesącz osadu II rozcieńczyliśmy wodą do pojemności 4 litrów cieczy i po miesiacu zebraliśmy

osad III wagi 0·0935 gr.

Wreszcie przesącz osadu III po sprowadzeniu go do objętości 5 litrów cieczy pozostawiliśmy w spokoju dni sześćdziesiąt, poczem wydzielony osad zebraliśmy na filtrze, lecz ze stratą, z powodu przylegania do ścian faszki

osad IV wagi 0·0900 gr.

Tak ta materya jak i w osadzie III zawarta była diazoamidobenzolem, zawierającym prawdopodobnie własną sól sodową.

W przesączu osadu IV nie zauważyliśmy charakterystycznego zapachu izobenzonitrilu.

Ażeby się dokładniej rozpatrzyć w chemicznej naturze ciał powstających w działaniu azotynu sodowego na anilinę, powtórzyliśmy tę reakcję w cieczach $\frac{1}{10}$ normalnych, a więc z większemi ilościami materyi.

D o ś w i a d c z e n i e II. W zwykłych warunkach zmieszaliśmy po litrze $\frac{1}{10}$ normalnych rozczywnów aniliny i azotynu sodowego; w wodnym systemie ^o pojemności dwóch litrów weszło więc w działanie 9·3 gr. aniliny z 6·9 gr. azotynu sodowego. Po upływie trzech tygodni zebraliśmy na sączku osad I, z którego benzolem wyciągnęliśmy 0·0055 gr. diazoamidobenzolu.

Przesącz osadu I^o sprowadziliśmy do pojemności 3 l., a w dwa miesiące później oddzieliśmy

osad II wagi 0·2150 gr.

Osad ten w rurce włoskowatej kurczy się w granicy 100 do 200°. W 230° był zupełnie stopiony. Spalony na blaszce platynowej pozostawił popiół sodowy, pomimo to w większych ilościach wrzącego benzolu rozpuszczał się prawie zupełnie z barwą ciemno czerwoną. Doświadczenia te stwierdzają charakterystykę osadów podaną w poprzednim ustępie. Są one głównie solą sodową diazoamidobenzolu, która w części jako taka, bez zmiany rozpuszcza się w benzolu, w części zaś prawdopodobnie pod wpływem śladów wody ulega zmydleniu na wodnik sodowy i wolny diazoamidobenzol.

Zresztą osady zawierają pierwotnie małe ilości wolnego diazoamidobenzolu, o czym świadczy fakt, iż skłócone z zimnym benzolem oddają mu z barwą bladą różową materię organiczną.

Doświadczenie III. Pierwotny skład systemu identyczny z opisanym w doświadczeniu drugim. Po upływie półtrzecia miesiąca zebraliśmy

osad I wagi 0.2585 gr.

barwy zgniło brunatnej. Topniał z rozkładem w 227°C.

W benzolu rozpuszczał się częściowo z barwą czerwoną, reszta pozostała na filtrze w postaci zielonawego osadu (sól sodowa diazoamidobenzolu).

Przesącz od osadu pierwszego bez zmiany warunków koncentracji, a więc w objętości 2 litrów pozostawiliśmy w spokoju sześćdziesiąt sześć dni. W chwili otwarcia cylindra uderza nadzwyczaj silny zapach izobenzonitrylu. Barwa cieczy jest czerwona z wyraźną, chociaż słabą eozynową fluorescencyą. Zebraliśmy na sączku w płynie zawieszony, czarny, kłaczkowaty

osad II wagi 0.2690 gr.

Osad ten w stanie surowym miękł w 160 a topniał w 180°C.

Wygotowany około 10 cm³ benzolu oddał mu części łatwo rozpuszczalne z barwą ciemno czerwoną, z których wydobyto diazoamidobenzol, zaś jako część nierozpuszczalna w powyższej ilości benzolu pozostał na filtrze czekoladowo brunatny osad, który w rurce włoskowatej kurczył się nieco w 210°, lecz rozkładał się dopiero w 260°, a więc znów sól sodowa diazoamidobenzolu.

Azotyn potasowy i anilina.

W podobnych warunkach, jak w pierwszych doświadczeniach z obydwoma poprzednimi azotynami, zmieszaliśmy po litrze $\frac{1}{50}$ normalnych

roczynów aniliny 1·86 gr. i azotynu potasowego 4·25 gr. Po upływie miesiąca znajdowała się w cieczy nikła ilość osadu,

Osad I wagi 0·0018 gr.

która nie wystarczała nawet do oznaczenia temperatury topliwości. Stwierdziliśmy tylko, że do benzolu przechodziła z osadu materya blado-żółta, a więc prawdopodobnie osad ów był diazoamidobenzolem.

Z przesączu rozcieńczonego do objętości 3 litrów cieczy, wydzielił się do końca drugiego miesiąca

osad II wagi 0·0545 gr.

barwy zgniło brunatnej, przylegający tak do powierzchni sączka, że go odzielić niepodobna. W benzolu już na zimno łatwo rozpuszczały z barwą czerwonawą.

Po upływie trzeciego miesiąca z cieczy rozcieńczonej poprzednio do czterech litrów oddzieliliśmy

osad III wagi 0·0700 gr.,

a z przesączu znów rozcieńczonego do pięciu litrów rozczyntu zebraliśmy po dalszych dniach sześćdziesięciu

osad IV wagi 0·0404 gr.

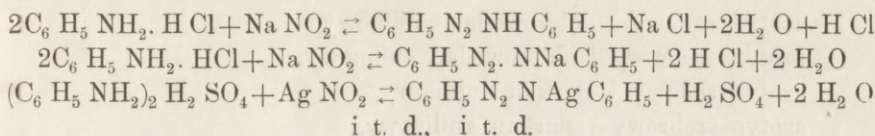
Obydwa ostatnie osady były identyczne z osadem II.

Przesącz osadu IV miał barwę winno-żółtą, i wyraźny acz słaby zapach izobenzonitrilu.

III. Sole anilinowe i azotynu w obojętnych wodnych rozczyntach.

Reakcje między obojętnymi wodnymi rozczyntami soli anilinowych i azotynów, sodowego lub srebrowego były niewątpliwie badane w wielu laboratoryach. W literaturze chemicznej z lat ostatnich znajdujemy w chemicznych notatkach Curtiusa¹⁾ wzmiankę o działaniu azotynu sodowego na bardzo rozcieńczony wodny rozczynt chlorowodanu aniliny; reakcja doprowadzająca do znamienicie czystego („vorzügliche Reinheit“) diazoamidobenzolu. Podanie nie jest dość ściśle. Podług naszych spostrzeżeń odbywają się powyższe działania w myśl schematów:

¹⁾ Th. Curtius: Ber. d. d. chem. Ges. XXIII. 3034.



Wytworem działania jest diazoamidobenzol w tym razie, gdy jak w systemie chlorowodan anilinowy i azotyn srebrowy

$2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl} + \text{AgNO}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{NH}\text{C}_6\text{H}_5 + \text{AgCl} + \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$
 chlor kwasu solnego wiąże srebro na nierozpuszczalny we wodzie chlorek srebrowy, wykluczając tem samem prawie zupełnie reakcyę wytworzenia się soli srebrowej diazoamidobenzolu. W innych systemach powstają obok diazoamidobenzolu także jego sole metaliczne np. z siarkanu anilinowego i azotynu srebrowego tworzy się w znacznej ilości trudno rozpuszczalna sól srebrowa diazoamidobenzolu obok wolnego diazoamidobenzolu. Podobnie przedstawia się rzecz w systemach przygotowanych z chlorowodanu lub siarkanu anilinowego i azotynów sodowego lub potasowego, jednakże w tych przypadkach wydajność soli diazoamidowych jest bardzo małą w stosunku do wolnego diazoamidobenzolu, co zapewne po części jest wynikiem łatwej rozpuszczalności tych soli we wodzie i prawdopodobnie w parze z tem idącej wysokiej jonizacyi roztworu.

Gdy po prawej stronie powyższych równań jako wytwory działania obok diazoamidobenzolu lub jego soli widzimy wszędzie wolne drobiny mineralnych kwasów, więc z natury rzeczy pomiędzy tymi pierwszorzędnymi wytworami działania odbywały się w dłuższych okresach czasu w minimalnym stopniu reakcyę drugorzędne: przemiany drobin diazoamidobenzolu na drobiny amidoazobenzolu i jego kwasowych soli. Wskutek tego w naszych doświadczeniach izolowane wytwory działania były zwykle mieszaninami diazoamidobenzolu, jego soli metalicznych, minimalnych ilości amidoazobenzolu i tegoż kwasowych soli, z których ściśle ilościowe oddzielenie zupełnie czystych jednostek chemicznych było niemożliwe. Musieliśmy się tedy zadawałniam tylko przybliżonemi wartościami. Pomimo tych trudności w samem badaniu, znalezione wyniki stwierdzają zasadę prawideł określonych poprzedniemi doświadczeniami.

Doświadczenia tej grupy były nieco inaczej przeprowadzone aniżeli opisane w drugim rozdziale. Przedewszystkiem ograniczyliśmy się na systematycznym studyum dwóch azotynów: srebrowego i sodowego, i dwóch soli anilinowych, siarkanu i chlorowodanu. W granicach czterech co do jakości możliwych rozmaitych kombinacyj:

azotyn sodowy i chlorowodan anilinowy,
azotyn srebrowy i chlorowodan anilinowy,
azotyn sodowy i siarkan anilinowy,
azotyn srebrowy i siarkan anilinowy,

wykonaliliśmy celem zorientowania się w stosunkach oddziaływania mas zawartych w systemie, szesnaście ilościowo różnych doświadczeń, z każdym rodzajem systemu cztery. Wprowadziliśmy w reakcję 0·5 gr. drobinę azotynu sodowego na jedną gramdrobinę chlorowodanu anilinowego, względnie jedną, dwie, lub cztery gramdrobinę azotynu sodowego na gramdrobinę chlorowodanu anilinowego, lub np. jedną gramdrobinę siarkanu anilinowego z pół gramdrobiną azotynu srebrowego, a względnie z jedną, dwoma lub czterema gramdrobinami tego azotynu na powyższą ilość siarkanu anilinowego. Zwykle po upływie 24 godzin zbieraliśmy na tarowanym sączku pierwszy osad, który wazyliśmy po zupełnem oschnięciu na powietrzu. Przesącz pozostawialiśmy w spokoju bez rozcieńczania go nowemi ilościami wody, a więc w stanie pierwotnej koncentracji w zwykłej temperaturze pokojowej, do wydzielenia nowych znaczniejszych ilości osadu, które można było zebrać jako osad drugi. W niektórych przypadkach otrzymywaliśmy w ten sam sposób po dłuższych okresach czasu osady trzeci, czwarty itd. Każdy osad badaliśmy osobno.

Ażeby zapoznać się bliżej z wytworami działań azotynów na sole anilinowe przeprowadziliśmy parę doświadczeń wstępnych, z których jedno tu opiszemy: W temperaturze 0° zmieszaliśmy $\frac{1}{50}$ norm. rozczyzny: 1 litr siarkanu anilinowego, który zawierał 5·68 gr. stałej soli z 1 litrem azotynu srebrowego, w którym w formie przesyconego rozczyznu znajdowało się 3·08 gr. Ag NO_2 . Ciecz w pierwszej chwili bezbarwna, już po trzech minutach ma zabarwienie zielonawo żółte a równocześnie mętnieje. Do dwóch godzin wydzielił się w cieczy obfity żółty osad, który w stanie suchym wazył 2·132 gr. Osad ten okazał się w badaniu prawie chemicznie czystą srebrową solą diazoamidobenzolu. Był nierozpuszczalny w wodzie i organicznych rozczywnikach jak w eterze, alkoholu, benzolu; ostatni wyciągał zeń zaledwie ślady z barwą blado-żółtą. Na blaszce platynowej spalał się, pozostawiając plamę metalicznego srebra. W rurce włoskowatej rozkładał się w 190°C. Gotowany z kwasami mineralnymi rozkładał się z wydzieleniem baniek azotu. Gotowany z lodowym kwasem octowym rozpuszczał się w nim; z rozczyznu po ostygnięciu wydzieliły się piękne igły octanu srebrowego, a z ługu octowego po zalkalizowaniu ługiem wyciągnął eter materyą amidoazobenzolu, toniejącego po przekrystalizowaniu z benzolu w 132°C. Pierwotny żółty

osad rozebrano: 0·3625 gr. materji osuszonej na powietrzu spalone w obszernym tyglu porcelanowym pozostawily 0·1325 gr. srebra

Oblicza się		
dla $C_6H_5N_2NAgC_6H_5$		Znaleziono
Srebra	35·53%	36·55%

Wynik tego rozbioru wraz z całym powyżej opisanem zachowaniem się materji nie pozostawiają najmniejszej wątpliwości, iż mamy przed sobą sól srebrową diazoamidobenzolu.

Przesącz od pierwszego osadu miał zrazu barwę jasno-żółtą, lecz już po 5 godzinach zmetniał i zczerwieniał. Pomimo podniesienia się temperatury cieczy na 5°C nie zauważono wydzielania się baniek azotu. Po trzech dniach licząc od chwili oddzielenia osadu pierwszego zebrano na filtry osad drugi wagi 0·180 gr. Osad ten zawierał już głównie rozpuszczalny w benzolu diazoamidobenzol, obok małej przymieszki niezmiennego azotynu srebrowego. Gdy w przesączach tworzą się już tylko nieznaczne ilości osadu (jako osad trzeci uzyskano masę wagi 0·060 gr.) podparowano je do sucha i w pozostałości wagi 4·25 gr. oznaczono ilość srebra i kwasu siarkowego:

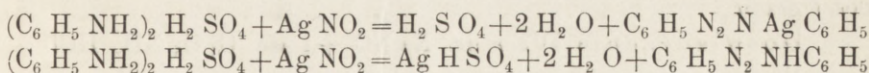
0·583 gr. materji rozpuszczanej w kwasie azotowym dały pozostałości nierozpuszczalnej 0·014 gr. Z przesączu otrzymano 0·1925 gr. chlorku srebrowego i w dalszym ciągu 0·5855 gr. siarkanu barowego.

Pozostałość analizowana zawierała zatem:

Ciał nierozpuszczalnych w kwasie azotowym	2·40%
Srebra	24·75 „
Kwasu siarkowego obliczonego w formie SO_4	41·50 „

Reszta brakująca do 100 t. j. 31·35% jest zawartością materji organicznej i wody. Pierwszą izolowano, wyklócając eterem przesącze po siarkanie barowym, pozostała żółta materya topniejąca w około 95° była niezawodnie diazoamidobenzolem. Jeżeli założymy, że srebro w pozostałości znajdowało się w postaci kwaśnego siarkanu $AgHSO_4$, to z ogólnej sumy 41·50% SO_4 odpadnie na tę sól około 22% SO_4 wówczas reszta pozostała jest wolnym w przesączach zawartym kwasem siarkowym.

Cały tok tego doświadczenia potwierdza dokładnie założenie, iż wyrazem działania systemu złożonego z różnych drobin siarkanu aniliny i azotynu srebrowego są obydwa następujące równania:



Pierwsze równanie przedstawia reakcję główną.

Azotyn sodowy i chlorowodan anilinowy.

Doświadczenie I: $\frac{1}{2}$ dr. $\text{NaNO}_2 + 1$ dr. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{HCl}$.

System złożono przez zmieszanie w temp. 0° 1 l. rozczyntu $\frac{1}{100}$ normal. azotynu sodowego t. j. 0.69 gr. NaNO_2 , z 1 l. rozczyntu $\frac{1}{50}$ normalnego chlorowodanu aniliny, zawierającego 2.59 gr. tej soli.

W cieczy zrazu jasno żółtej, lecz już do 10 minut mętnie brunatnej, powstał w ciągu doby osad, który jednak przenikał przez wszystkie sączki.

To samo powtarzało się nawet po dłuższych okresach czasu, tak że doświadczenia tego musiano zaniechać.

Doświadczenie II: 1 dr. $\text{NaNO}_2 + 1$ dr. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{HCl}$.

Zmieszano w temp. 0° po jednym litrze $\frac{1}{50}$ normalnych rozczyntów powyższych soli, w 2 litrach znajdowało się zatem 1.38 gr. NaNO_2 i 2.59 gr. soli anilinowej.

Osad który powstał w cieczy do 24 godzin przechodził częściowo podobnie jak w doświadczeniu I-em, przez sączek; w stanie suchym ważył 0.567 gr.

Rozpuszczał się zupełnie w benzolu, w rozczynt w stosunku do swej koncentracji dość jasny. Wytwór był prawie zupełnie czystym w 97° topniejącym diazoamidobenzolem, wolnym od barwnych produktów ubocznych lub ciał smolistych. Takie same wyniki otrzymałem przy osadach drugim wagi 0.8100 gr.

i trzecim wagi 0.1280 gr.,

które zbierałem na sączku po dwóch a względnie trzech dniach, lięcząc od chwili oddzielenia ostatniego osadu.

Doświadczenie III: 2 dr. $\text{NaNO}_2 + 1$ dr. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{HCl}$.

Zmieszano w temperaturze 0° : 1 l. rozczyntu $\frac{1}{25}$ normalnego azotynu sodowego (t. j. 2.76 gr.) z 1 l. rozczyntu $\frac{1}{50}$ normalnego chlorowodanu anilinowego (2.59 gr.).

Ciecz po 10 minutach żółta, później brunatno mętnieje i powoli u powierzchni wydziela osad. Zauważyć można bardzo słabe wydzielanie się azotu. Do 24 godzin wydzielony osad ważył 0.713 gr.,

był jakby spieczony, prawie czarny, topniał w $60-65^\circ\text{C}$. rozpuszczał się zupełnie i bardzo łatwo w benzolu. Był zanieczyszczonym diazoamidobenzolem. Z przesączu do dni pięciu nie wydzieliły się nowe ilości osadu.

Doświadczenie IV: 4 dr. $\text{NaNO}_2 + 1$ dr. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{HCl}$.

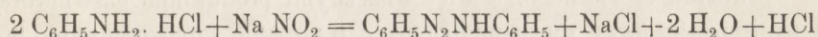
W temperaturze 0° zmieszano 1 l. rozczyntu $\frac{1}{12.5}$ normalnego azotynu sodowego (t. j. 5.52 gr. stałej soli) z 1 l. rozczyntu $\frac{1}{50}$ normalnego chlorowodanu aniliny (t. j. 2.59 gr. tej materii).

Osad pierwszy, który zebrano po upływie 48 godzin, w przeciwieństwie do poprzednich dobrze oddzielał się od cieczy, ważył 0·642 gr.

i był czystym diazoamidobenzolem. W przesączu widocznym było wydzielanie się banieczek azotu; do trzech dni osadziło się w nim 0·119 gr. osadu identycznego z poprzednim. W trakcie podparowywania filtratów wydzieliło się jeszcze trochę diazoamidobenzolu wagi 0·0555 gr.

Tak w tym razie, jak i w poprzednich doświadczeniach usiłowaliśmy określać miarowo ilość niezmienionych azotynów zapomocą nadmanganianu potasowego, rezultaty były jednak niedokładne, co się tłumaczy wpływami materij organicznych zawartych jeszcze w przesączach i ich dość intensywnem zabarwieniem.

Wogóle dość wiernym wyrazem opisanych tu reakcyj jest równanie:



Azotyn srebrowy i chlorowodan anilinowy.

Doświadczenie I: $\frac{1}{2}$ dr. $\text{Ag NO}_2 + 1$ dr. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$.

W temperaturze 0° zmieszano 1 l. roztworu $\frac{1}{100}$ normalnego azotynu srebrowego t. j. 1·54 gr. z 1 l. roztworu $\frac{1}{50}$ normalnego chlorowodanu anilinowego t. j. 2·59 gr.

Z cieczy wydzielił się zaraz biały serowaty osad chlorku srebrowego, który najpóźniej w 24 godzin pod wpływem wydzielających się materij organicznych, przyjął barwę ciemno brunatną. Podczas filtrowania osad w znacznej części przechodzi przez sączek. To co na sączku pozostało jest mieszaniną chlorku srebrowego, materij organicznej diazoamidobenzolu i bardzo małej ilości soli srebrowej diazoamidobenzolu, a ważyło ogółem 1·2960 gr.;

tyczasem czysty chlorek srebrowy, który powinien się być wytworzyć z użytej ilości azotynu srebrowego pod wpływem chloru soli anilinowej, przedstawiałyby masę 1·435 gr. Ag Cl ;

różnicę spowodował prawdopodobnie nie tylko chlorek srebrowy, który przenikł pory filtra, lecz może w minimalnej części diazoamidobenzol wiążący srebro w roztworze we własną sól srebrową. Że ta reszta trudno rozpuszczalna sól wytworzyła się pomimo danych niekorzystnych warunków w niniejszym przypadku, wynika z zachowania się osadu wobec benzolu.

Pierwsze partye tego roztworu rozpuściły wolny diazoamidobenzol, z dalszych zaś już tylko jasno-żółto zabarwionych frakcyj benzolowych wydzieliła się po dłuższym staniu minimalna ilość krystalizacyj soli srebrowej diazoamidobenzolu w żółto-brunatnych igielkach.

Doświadczenie II: 1 dr. $\text{AgNO}_2 + 1$ dr. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$.

W temperaturze 0° zmieszano 1 l. roztworu $\frac{1}{100}$ normalnego azotynu srebrowego, t. j. 1·54 gr., z 1 l. roztworu $\frac{1}{100}$ normalnego chłorowodanu anilinowego, t. j. 1·295 gr.

W cieczy powstaje zaraz biały osad chlorku srebrowego; osad ten po 10 minutach żółknieje, po 14 minutach brunatnieje. Odfiltrowany po 24 godzinach ważył 1·9260 gr.

Po ekstrakcji benzolu pozostało na filtrze 1·3605 gr. AgCl .

Rozpuszczalna w benzolu część zawierająca jako główny i prawie wyłączny produkt diazoamidobenzol ważyła 0·5655 gr.

Przesącz od osadu mętnieje i wydziela bańki azotu; po dłuższym czasie osadził jeszcze 0·203 gr.

brunatno czerwonego, a więc ubocznymi produktami barwnikowymi zanieczyszczonego diazoamidobenzolu o punkcie topliwości około 80° .

Powyżej znalezionym liczbom przeciwstawiamy obliczoną teoretycznie ilość chlorku srebrowego 1·435 gr.

Doświadczenie III: 2 dr. $\text{AgNO}_2 + 1$ dr. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$.

W temperaturze 0° zmieszano 1 l. roztworu $\frac{1}{100}$ normalnego azotynu srebrowego, t. j. 1·54 gr., z 1 l. roztworu $\frac{1}{200}$ normalnego chłorowodanu anilinowego, t. j. 0·6475 gr.

Osad biały chlorku srebrowego; po 20 minutach ciecz żółknieje a w ciągu godziny na powierzchni brunatnieje, tymczasem osad na dnie zlewki nie zmienia barwy.

Po 24 godzinach zebrany osad I ważył 1·9555 gr.

W osadzie tym musiała się znajdować całkowita teoretycznie obliczalna ilość chlorku srebra, t. j. 0·7175 gr. następnie znaczniejsza część diazoamidobenzolu i ewentualnie jego srebrowej soli; wreszcie osad zawierał poważne ilości niezmienionego, a w pierwotnym systemie w nadmiarze użytego azotynu srebrowego.

W postaci osadu drugiego zebrano 0·092 gr., dość czystego wolnego diazoamidobenzolu; jako osad trzeci 0·0385 gr. materii organicznej w części rozłożonej w benzolu nierozpuszczalnej, i pozostałość wyparowania przesączy 0·112 gr.

Ogółem wydobyto masę wagi 2·1980 gr. co porównane z masą pierwotnie w system wprowadzonych soli daje nadwyżkę 0·0105 gr., które tłumaczymy wilgotnością ważonej pozostałości. Błąd ten wynosi około 0·5%, co nawet w dość korzystnym świetle przedstawia użytą metodę wydzielenia i ważenia produktów reakcyj.

Doświadczenie IV: 4 dr. $\text{AgNO}_2 + 1$ dr. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$.

Zmieszano w temperaturze 0° : 1 l. roztworu $\frac{1}{100}$ normalnego azotynu srebrowego, t. j. 1·54 gr., z 1 l. roztworu $\frac{1}{400}$ normalnego chłorowodanu anilinowego, t. j. 0·159 gr.

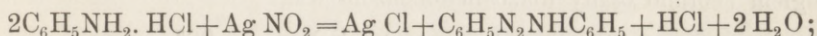
rowodanu anilinowego, t. j. 0·32375 gr. Osad biały chlorku srebrowego; po 30 minutach ciecz ma zabarwienie jasno-żółte, osad podchodzi do góry i po 3 godzinach okazuje barwę żółtą. Zebrano osad pierwszy po upływie 24 godzin, ważył 0·9855 gr.

Obliczenie wskazuje, że w osadzie tym powinno się znajdować chlorku srebrowego 0·35875 gr.

obok pewnych ilości wolnego diazoamidobenzolu, soli srebrowej diazoamidobenzolu, która z rozczyńców benzolowych rzeczywiście w igiełkach wykrywała, i znaczniejszych ilości nadmiernego azotynu srebrowego.

Przesącz osadu pierwszego zachował czas dłuższy zupełną przejrzystość i barwę blado różową. Wydzielenie dalszych osadów było możliwe dopiero w miarę podparowywania cieczy, gdy jednak w tej manipulacji redukuje się równocześnie azotyn srebrowy, pod wpływem materij organicznych na metaliczne srebro, liczby znalezione nie mogą mieć wartości ścisłych.

Z powyższych czterech doświadczeń wynika, że działania systemu azotyn srebrowy i chlorowodan anilinowy odbywają się prawie wyłącznie w myśl równania



przytem zdaje się, że w razie użycia równodrobinowych ilości składników reakcyja ma przebieg najgładszy.

Azotyn sodowy i siarkan anilinowy.

Doświadczenie I: $\frac{1}{2}$ dr. $NaNO_2$ + 1 dr. $(C_6H_5NH_2)_2H_2SO_4$.

W temperaturze 0° zmieszano 1 l. rozczyńcu $\frac{1}{100}$ normalnego azotynu sodowego, t. j. 0·69 gr., z 1 l. rozczyńcu $\frac{1}{50}$ normalnego siarkanu anilinowego, t. j. 5·68 gr.

W ciągu pięciu minut ciecz zrazu bezbarwna, zabarwia się na żółto, potem na ciemno brunatno i mętnieje. Po 24 godzinach zebrano osad I 0·667 gr.

który był bardzo zanieczyszczonym, w benzolu z barwą ciemnoczerwoną rozpuszczalnym diazoamidobenzolem. Topniał w ciepłocie od 55—70°C.

Po dalszych dwóch dniach z przesączu oddzielono osad II: 0·307 gr. brunatnawo-żółty wyraźnie krystaliczny, topniejący dopiero w 270° na płyn czarny. Jest to już drugorzędny wytwór działania, wytworzony

pod wpływem kwasu siarkowego z diazoamidobenzolu, zawierający prawdopodobnie pewne ilości siarkanu diazoamidobenzolu.

Doświadczenie II: 1 dr. $\text{NaNO}_2 + 1$ dr. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4$.

W temperaturze 0° zmieszano 1 l. roztworu $1/50$ normalnego azotynu sodowego, t. j. 1·38 gr. z 1 l. roztworu $1/50$ normalnego siarkanu anilinowego, t. j. 5·68 gr.

Zmiany barwy w cieczy podobne jak w poprzednim doświadczeniu, widoczne też wytwarzanie się baniek azotu.

Po 24 godzinach odsączono osad I	1·2948 gr.
Po dalszych dwu dniach osad II	0·5150 gr.
Po dalszych trzech dniach osad III	0·0830 gr.

Wszystkie trzy osady były diazoamidobenzolem zanieczyszczonym w wysokim stopniu smolistym, intensywnie czerwonym barwikiem.

Doświadczenie III: 2 dr. $\text{NaNO}_2 + 1$ dr. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4$.

Zmieszano w temperaturze 0° : 1 l. roztworu $1/25$ normalnego azotynu sodowego, t. j. 2·76 gr., z 1 l. roztworu $1/50$ normalnego siarkanu anilinowego, t. j. 5·68 gr.

Wśród okoliczności identycznych z opisanymi w doświadczeniu drugim zebrano osady diazoamidobenzolu wagi

2·439 gr. o temp. topl. około	90°
0·595 " " "	$85-90^\circ$
0·095 " " "	$87-97^\circ$

Zaś dopiero po dłuższym okresie czasu jako osad czwarty 0·0575 gr. i w ciągu podparowywania filtratów wydzielający się osad piąty 0·123 gr., które obydwie zawierały już tylko ślady diazoamidobenzolu obok prawdopodobnie ciał nieorganicznych i metalicznie połyskujących organicznych produktów rozkładowych zaledwie w śladach rozpuszczalnych w benzolu.

Doświadczenie IV: 4 dr. $\text{NaNO}_2 + 1$ dr. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4$.

W temperaturze 0° zmieszano 1 l. roztworu $1/12\cdot5$ normalnego azotynu sodowego, t. j. 5·52 gr., z 1 l. roztworu $1/50$ normalnego siarkanu anilinowego, t. j. 5·68 gr.

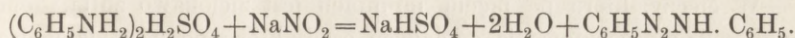
Jak wyżej kolejno zebrane osady wagi

2·6860 gr. o temp. topl. około	$75-80^\circ$
0·1010 " " " "	$87-97^\circ$

0·0575 gr. przedstawiały diazoamidobenzol z małą przymieszką czerwonego barwika. Później zbierane osady zawierały już znaczniejsze ilości produktów rozkładowych.

Wogóle zauważyliśmy, że w systemie azotynu sodowego i siarkanu anilinowego powstawały względnie najbardziej smoliste osady i zawie-

rały najwięcej intensywnie czerwonego barwika, co zapewne należy przypisać wpływowi kwasu siarkowego lub kwaśnego siarkanu sodowego występującego w tej reakcyi:



Azotyn srebrowy i siarkan anilinowy.

Doświadczenie I. $\frac{1}{2}$ dr. $\text{AgNO}_2 + 1$ dr. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4$.

W temperaturze 0° zmieszano 1 l. roztworu $\frac{1}{100}$ normalnego azotynu srebrowego, t. j. 1·54 gr., z 1 l. roztworu $\frac{1}{50}$ normalnego siarkanu anilinowego, t. j. 5·68 gr.

W cieczy wydziela się powoli osad żółty z odcieniem jasno-brunatnym. Zebrany na sączku po 48 godzinach ważył 1·8960 gr. Pod lupą przedstawiał się jako masa złoto-żółtych blaszek, w rurce włoskowatej rozkładał się w 145°C . Wygotowywany benzolem częściowo rozpuścił się z barwą czerwonawą, z roztworu tego osadziła się ognisto czerwona krystalizacya, która w 200° traci swą barwę, a w 210° raptownie się rozkłada. Część pierwotnego osadu w benzolu nierozpuszczalnego lub tylko bardzo trudno rozpuszczalnego pozostała na sączku jako osad oliwkowy, rozkładający się raptownie w rurce w 198°C . Mieliśmy w ręku sole srebrowe diazoamidobenzolu.

Wodny odsącz osadu I nie wydzielał gazów, ani też nie mętniał. Po 2 dniach zabarwił się pomarańczowo i wreszcie po kilku dniach osadził na powierzchni cieczy zwierciadło metalicznego srebra. Osad ten 0·0605 gr. zawierał już tylko bardzo małe ilości ciał organicznych obok czystego metalu.

Doświadczenie II. 1 dr. $\text{AgNO}_2 + 1$ dr. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4$.

W temperaturze 0° zmieszano: 1 l. roztworu $\frac{1}{100}$ normalnego azotynu srebrowego, t. j. 1·54 gr., z 1 l. roztworu $\frac{1}{100}$ normalnego siarkanu anilinowego, t. j. 2·84 gr.

Osad powstaje po 10 do 15 minutach, najpierw żółty, potem ciemnieje, wreszcie barwi się zielonawo-brunatno, waży 2·803 gr.

W stanie suchym jest oliwkowo-żółty, rozkłada się w 185°C , wobec benzolu zachowuje się jak poprzedni; sól srebrowa diazoamidobenzolu.

W przesączu zauważono te same zjawiska, jak w doświadczeniu pierwszym.

Doświadczenie III. 2 dr. $\text{AgNO}_2 + 1$ dr. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4$.

W temperaturze 0° zmieszano: 1 l. roztworu $\frac{1}{100}$ normalnego azotynu srebrowego, t. j. 1·54 gr., z 1 l. roztworu $\frac{1}{200}$ normalnego siarkanu anilinowego, t. j. 1·42 gr.

W cieczy, która po pięciu minutach jest zielonawo żółta, dopiero po pół godzinie zaczyna się wydzielać osad, który po 24 godzinach ważył 1·9550 gr.

Barwa osadu brudno-żółta, rozkład około 200° . Benzol wyciąga z osadu już na zimno nieco materii organicznej z barwą czerwonawo-żółtą, osad był więc głównie solą srebrową diazoamidobenzolu z małą przymieszką wolnej materii diazoamidobenzolu.

W przesączu mętniejącym wydziela się trochę azotu i powoli na dnie oddziela się osad drugi wagi 0·1495 gr.

Zawierał on wolny diazoamidobenzol, obok prawdopodobnie srebra metalicznego, niezmienionego azotynu srebrowego lub może soli srebrowej diazoamidobenzolu. Między temi możliwościami nie mogliśmy rozstrzygnąć wobec bardzo małej ilości badanej istoty.

Doświadczenie IV. 4 dr. $\text{AgNO}_2 + 1$ dr. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2 \text{H}_2 \text{SO}_4$.

W temperaturze 0° zmieszano 1 l. roztworu $\frac{1}{100}$ normalnego azotynu srebrowego, t. j. 1·54 gr., z 1 l. roztworu $\frac{1}{400}$ normalnego siarkanu anilinowego, t. j. 0·71 gr.

Po pół godzinie wytworzył się w cieczy osad cytrynowo-żółty, który następnie od góry przyjmuje barwę brunatną. W stanie suchym ważył 1·5020 gr., był brudno-żółty i rozkładał się w temperaturze około 190 do 200° .

Osad i przesącz zachowują się tak samo jak w doświadczeniu poprzednim.

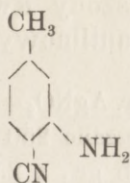
W obydwu ostatnich doświadczeniach pierwsze osady zawierały także niezmieniony azotyn srebrowy, o czem przekonywa obliczenie teoretycznie możliwej wydajności soli srebrowej diazoamidobenzolu.

W rezultacie wszystkie doświadczenia potwierdzają na stronie 349 przedstawione równania działań systemu azotyn srebrowy i siarkan anilinowy.

IV. Sole anilinowe i azotyn w kwaśnych wodnych roztworach.

Obserwacja systemów złożonych z azotynów i soli anilinowych w roztworach ukwaszonych kwasami mineralnymi jest szczególnie doniosłą w celu poznania warunków najodpowiedniejszych do właściwego a zupełnego zdiazotowania aniliny. Wiadome jest oddawna, że w miarę wzrostu kwasowości roztworów soli diazotowanych zasad zmniejsza się

ilość w obojętnych cieczach jako główne wytwory występujących ciał diazoamidowych na rzecz zupełniejszego wytwarzania soli ciał diazowych. Jeden z nas okazał dawniej¹⁾ na przykładzie sinku kwasu m-homoantranilowego



jak wyraźny i znaczny jest pod tym względem wpływ zmiennych ilości wolnych kwasów zawartych w systemie. Przewidywaliśmy tedy z góry różnicę w działaniach obojętnych a kwaśnych rozczyznów soli anilinowych i azotynów, dlatego doświadczenia w tej grupie miały przebieg najprostszy, nastęrczały najmniej trudności podczas badania i w najkrótszym czasie mogły być ukończone.

Azotyn sodowy i ukwaszony kwasem solnym chlorowodan anilinowy.

Doświadczenie I: 1 dr. Na NO_2 + 1 dr. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ HCl + 1 dr. HCl.

W temperaturze 0° zmieszano 500 cm^3 rozczywnu $\frac{1}{50}$ normalnego azotynu sodowego, t. j. 0.69 gr., z 500 cm^3 rozczywnu $\frac{1}{50}$ normalnego chlorowodanu anilinowego, t. j. 1.295 gr. i 10 cm^3 normalnego kwasu solnego.

W cieczy zrazu bezbarwnej występuje w ciągu godziny wyraźna barwa żółta, do 24 godzin wydzielił się w niej osad brunatny wagi 0.453 gr. w benzolu łatwo rozpuszczalnego diazoamidobenzolu.

Drugi identyczny z pierwszym ważył 0.0655 gr.

Przesącze zawierały już tylko chlorek diazobenzolu, a względnie jego produkt rozkładu, t. j. fenol.

Doświadczenie II: 1 dr. Na NO_2 + 1 dr. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. HCl + 2 dr. HCl.

Na te same jak wyżej ilości azotynu sodowego i chlorowodanu anilinowego wprowadzono dwa razy większą ilość kwasu solnego.

¹⁾ Stefan Niementowski: Rozprawy Wydz. mat.-przyr. XXIV. 295 i Ber. d. d. chem. Ges. XXVI. 51.

W tych stosunkach nie wydziela się już nierozpuszczalny w wodzie osad diazoamidobenzolu.

Azotyn srebrowy i ukwaszony kwasem solnym chlorowodan anilinowy.

Doświadczenie I. 1 dr. AgNO_2 + 1 dr. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$ + 1 dr. HCl .

W temperaturze 0° mieszało 250 cm^3 roztworu $\frac{1}{100}$ normalnego azotynu srebrowego, t. j. 0.385 gr., z 250 cm^3 roztworu $\frac{1}{100}$ normalnego chlorowodanu anilinowego, t. j. 0.32375 gr., i 2.5 cm^3 normalnego kwasu solnego.

W cieczy powstaje natychmiast biały osad chlorku srebrowego, który do 24 godzin przyjmuje barwę brunatną i waży w stanie suchym 0.480 gr.

Teoretycznie oblicza się, że w osadzie tym powinno się znajdować chlorku srebrowego 0.359 gr.

Pozostaje w nim zatem diazoamidobenzolu 0.121 gr.

W ciągu dalszych 48 godzin wydzieliło się jeszcze 0.112 gr. czystego diazoamidobenzolu a więc razem 0.233 gr.

Doświadczenie II. 1 dr. AgNO_2 + 1 dr. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$ + 2 dr. HCl .

Na te same ilości azotynu srebrowego i chlorowodanu anilinowego użyto w tem doświadczeniu 5 cm^3 normalnego kwasu solnego.

Ponieważ osad I ważył tu 0.431 gr., a więc po odjęciu chlorku srebrowego 0.359 gr. pozostaje tu wolnego diazoamidobenzolu 0.072 gr.

Jednakże do 48 godzin wydzieliło się tu jeszcze 0.1265 gr. w 85° topniejącego diazoamidobenzolu czyli razem 0.1985 gr., a więc nieznacznie tylko mniej aniżeli w doświadczeniu pierwszym dość dziwna różnica w zachowaniu się ukwaszonych systemów chlorowodanu aniliny i azotynu sodowego a srebrowego.

Azotyn sodowy i ukwaszony kwasem siarkowym siarkan anilinowy.

Doświadczenie I. 1 dr. NaNO_2 + 1 dr. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4$ + 1 dr. H_2SO_4 .

W temperaturze 0° mieszało 1 l. roztworu $\frac{1}{50}$ normalnego azotynu sodowego, t. j. 1.38 gr., z 1 l. roztworu $\frac{1}{50}$ normalnego siarkanu anilinowego, t. j. 5.68 gr. i 20.1 cm^3 kwasu siarkowego, w których znajdowało się 1.96 gr. H_2SO_4 .

Zaraz po zmieszaniu ciecz barwi się żółto a do 20 minut pomarańczowo; po godzinie mętnieje. W ciągu 24 godzin wydzielił się brudno brunatny osad wagi 0·3725 gr., który kureczył się w 50°C. a w 90 do 105° obtapiał się. Rozpuszczał się tylko częściowo w benzolu, gdyż podobnie jak i partye następne zawierał obok diazoamidobenzolu, siarkan amidoazobenzolu, powstały z tamtego pod wpływem kwasu siarkowego.

Zebrano jeszcze osady II wagi 0·2870 gr.
i III „ 0·0354 gr.,

które istotą chemiczną odpowiadały pierwszemu.

Doświadczenie II. 1 dr. NaNO_2 + 1 dr. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4$ + 2 dr. H_2SO_4 .

W temperaturze 0° mieszało takie same ilości azotynu i soli anilinowej z podwójną aniżeli poprzednio ilością kwasu siarkowego.

Zjawiska w cieczy identyczne z obserwowanymi w doświadczeniu I.

Osad I	ważył	0·1080 gr.
„ II	„	0·2350 gr.
„ III	„	0·0141 gr.

wszystkie były diazoamidobenzolem z przymieszką siarkanu diazoamidobenzolu. Ich ogólna waga w tym razie wynosiła 0·3571 gr., gdy w poprzednim 0·6949 gr., czyli że dodatek drugiej drobiną kwasu siarkowego obniżył prawie o połowę wydajność nierozpuszczalnych we wodzie materyj.

Azotyn srebrowy i ukwaszony kwasem siarkowym siarkan anilinowy.

Doświadczenie I. 1 dr. AgNO_2 + 1 dr. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4$ + 1 dr. H_2SO_4 .

W temperaturze 0° mieszało 250 cm³ rozczyynu $\frac{1}{100}$ normalnego azotynu srebrowego, t. j. 0·385 gr., z 250 cm³ rozczyynu $\frac{1}{100}$ normalnego siarkanu anilinowego, t. j. 0·71 gr., i zadano drobiną kwasu siarkowego w postaci rozczyynu normalnego.

Ciecz po 24 godzinach była pomarańczową, zaledwie dostrzegalnie zmaconą. W ciągu następnej doby temperatura podniosła się do +12°C w cieczy pojawiło się nieco osadu i bardzo słabe wytwarzanie się azotu. Gdy te stosunki nie uległy do trzech dni widocznej zmianie, osad zebrano na sączku, ważył 0·1714 gr.

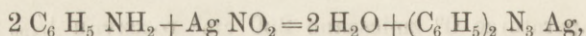
Były to srebrzysto połyskujące łuski, prawie czystego siarkanu amidoazobenzolu, mięknięce w 230°, a ulegające rozkładowi w przejściu do 260°C.

Doświadczenie II. 1 dr. AgNO_2 + 1 dr. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2 \text{H}_2 \text{SO}_4$ + 2 dr. H_2SO_4 .

W tych samych warunkach koncentracji i z temi samemi jak poprzednio ilościami azotynu i soli anilinowej, a tylko podwójną ilością kwasu siarkowego przedsięwzięte doświadczenie okazało, że nawet po kilkunastu dniach z cieczy nie osadzają się w wodzie trudno rozpuszczalne materye. Dopiero po dwóch miesiącach spostrzeżono nieco osadu wagi 0.0383 gr. topniejącego z rozkładem w 235°C, zawierającego kwas siarkowy, a więc czystego siarkanu amidoazobenzolu $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2 \text{H}_2\text{SO}_4$. W doświadczeniu tem przejawiał się bardzo wyraźnie wpływ zwiększonej ilości kwasu siarkowego na przebieg diazotowania.

V. Rzut oka na przebieżoną drogę.

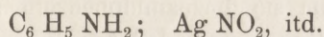
W dyskusyi znalezionych doświadczalnych wyników musimy przede wszystkim zwrócić uwagę na fakt tworzenia się diazoamidobenzolu, a względnie jego soli w wodnych, obojętnych roztworach z aniliny i azotynów alkalicznych lub srebrowego. Jest to, o ile mogliśmy skonstatować w dostępnej nam literaturze, spostrzeżenie nowe. Na podstawie dawniejszych zapatrywań chemicznych trudno objaśnić reakcyę tego rodzaju. Proces tworzenia się diazoamidobenzolu jest następstwem zdiazotowania pewnej części aniliny, które odbyło się pod wpływem rodnia NO_2 . W granicach dawnych wyobrażeń należałoby przyjąć, że drobiny azotynów w wodnych roztworach działają utleniająco; proces utworzenia się soli srebrowej diazoamidobenzolu z aniliny byłby prostem utlenieniem tej materyi podług równania:



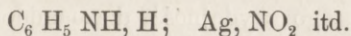
a w takim razie jest niezrozumiałe, dlaczego wolny kwas azotowy lub najbliższe azotynom azotany np. azotan srebrowy, w wodnym roztworze tak samo nie zamieniają aniliny w diazoamidobenzol. Już ten fakt, iż azotan srebrowy nie działa na anilinę tak, aby tworzyć diazoamidobenzol, co stwierdziliśmy umyślnemi doświadczeniami, skłania do przyjęcia innego tłumaczenia.

Teorya elektrolitycznej dysocyaeyi wprowadzona do nauki w r. 1887 przez Arrheniusa, stosowana dotąd przeważnie do objaśniania zja-

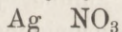
wisk uważanych w dziale tak zwanej chemii fizycznej, oddaje i tutaj nieocenione usługi. Teorya ta przyjmuje, iż wodne rozczyzny np. aniliny i azotynów, zawierają obok drobin



także cząstki drobniejsze: jony



w ilościach wzrastających w miarę wzrostu stopnia rozcieńczenia i temperatury rozczyznu. Jon elektroujemny azotynów NO_2 , identyczny z takimże jonem wolnego kwasu azotawego, jest w systemach badanych czynną masą nawiązującą reakcyę z jonami anilinowymi. Jon ten znajduje się zarówno w rozcieńczonych wodnych rozczyznach wolnego kwasu azotawego jak i w wodnych rozczyznach jego soli, tak jedne jak i drugie muszą ujawniać też same jakościowe działania w stopniu ilościowym zależnym od ilości jonów w stosunku do ilości drobin nierozłożonych, a więc tem wyższym, im wyższą jest temperatura rozczyznów, im znaczniejsze ich rozcieńczenie, i rozmaitych dalszych względów, a przedewszystkiem, jak wynikami tej pracy okazujemy, od równowagi jonizacyi, pojęcia, które określimy bliżej w dalszym ciągu. Jon NO_2 nie znajduje się natomiast w wodnym rozczyźnie azotanu srebrowego, ten bowiem rozpada na jony



i dlatego ta materya nie działa tak samo, jak azotyny i kwas azotawy.

Zastanowiwszy się dokładniej nad powyższemi doświadczeniami, zauważymy, że wydajność diazoamidobenzolu względnie jego soli jest najwyższą w tych systemach, w których stopień jonizacyi aniliny i azotynu użytego w reakcyi mierzony przewodnictwem galwanicznym ich wodnych rozczyznów jest przynajmniej w przybliżeniu jednakowy.

Z badanych przypadków okazał najkorzystniejszą wydajność system złożony z aniliny i azotynu srebrowego, zaś o wiele gorzej odbywała się reakcyja w systemach: anilina i azotyn sodowy, anilina i azotyn potasowy. Anilina i azotyn srebrowy są w podobnym stopniu zdysocjowane; przewodnictwo galwaniczne wodnego rozczyznu aniliny wyraża się za pomocą liczb, którym stałe azotynu srebrowego najlepiej odpowiadają z pomiędzy stałych wszystkich trzech azotynów używanych w doświadczeniach.

Podobnie przedstawiają się stosunki rozpuszczalności aniliny i azotynu srebrowego w wodzie.

Ścisłe pomiary przewodnictwa galwanicznego wodnych rozczyznów aniliny, które to mniemanie potwierdzają, są obecnie w toku, jednakże

już z dawniejszych pomiarów przewodnictwa wykonanych z aniliną okazuje się słuszność naszych zapatrywań.

Chemik przywykły do dawniejszych wyobrażeń zarzuci może, iż skoro reakcyja tworzenia się diazoamidobenzolu zależna jest od jonów kwasu azotawego, zbyteczny jest dodatek kwasu mineralnego, siarkowego lub solnego, zbyteczne używanie soli anilinowych w miejsce samej aniliny, zapyta: dlaczego wydajność diazoamidobenzolu, w wodnych obojętnych roztworach aniliny i azotynów jest tak niska w stosunku do tych przypadków, w których używano soli anilinowych?

Ścisłą na to odpowiedź dają nam opisane tu doświadczenia. Sole anilinowe są w roztworach jednakowej koncentracji bezporównania lepiej zdysocjowane aniżeli wolna anilina, stopień ich jonizacyi zbliża się bardziej do stopnia jonizacyi azotynów, a widzieliśmy już na najprostszyc przypadkach, iż równość stopnia jonizacyi materij tworzących system chemiczny jest najlepszą rękojmią chyżości i wydajności chemicznej reakcyi. Nie innym jest znaczenie wolnych kwasów, które wprowadzone w system przyczyniają się do wytworzenia równowagi jonizacyi.

W liczbach podanych w rozdziale drugim znajdujemy na naszych systemach potwierdzenie tych wniosków, które wysnuć można uwzględniając prawo rozcieńczania (Verdünnungsgesetz Ostwald'a). Widzimy np. w systemie azotyn srebrowy i anilina, jak w miarę rozcieńczenia cieczy wzrasta wydajność soli diazoamidobenzolu:

z dwu	litrów	roztworu	0.1955 gr.
z trzech	"	"	0.5210 "
z czterech	"	"	1.0070 "

pomimo, że, co szczególnie zaznaczyć należy, sposób przeprowadzenia doświadczenia nie odpowiadał temu celowi. Liczby znalezione nie mogą być dokładnym wyrazem faktycznych stosunków, gdyż masy zawarte w systemach zmieniały się w miarę wydzielania poprzednich osadów. W laboratorium tutejszem są już w toku doświadczenia, w których wychodząc od tych samych mas azotynu srebrowego i aniliny, w szeregu roztworów rozmaicie rozcieńczonych w tym samym czasie i innych identycznych warunkach osadza się sól srebrowa diazoamidobenzolu; z rozmaitych roztworów wydzielone masy muszą pozostawać w tym razie w ścisłej zależności od stopnia i równowagi jonizacyi.

Czytelnik widzi z końcowych naszych uwag, że świadomi jesteśmy rozmaitych braków okazujących się tak co do wyników naszych doświadczeń, jak po części i co do ich tłómaczenia. Pomimo pozornej obfitości liczb w pracy tej zamało, i dlatego jest naszym staraniem uzu-

pełnić dotychczasowy materiał pod rozmaitymi względami, co dopiero umożliwi jego krytyczne opracowanie. Praca taka potrwa jednak czas dłuższy, uważaliśmy więc za rzecz wskazaną ogłosić dotąd zebrane spostrzeżenia w przekonaniu, że ilustrują one dostatecznie najważniejszy z wniosków, który ośmielamy się oprzeć na ich podstawie, a mianowicie:

Z szeregu rozmaitych systemów chemicznych ten rozwija (w innych identycznych warunkach) największą chyżość reakcyi, w którym pojedyncze składowe są w równym stopniu zdysocycowane (t. zn. system, w którym panuje równowaga jonizacyi).

