O własnościach roztworów azotynu sodowego (nitrytu).

Przez

J. J. Boguskiego.

Z tablicą III-cią.

Wnosił na posiedzeniu 7. marca 1898 r. czł. W. Natanson.

Azotyn sodowy, stanowiący obecnie jedyny środek otrzymywania dwuazo-połączeń, już ze względów czysto praktycznych zasługuje na zbadanie, rozwój zaś nauki o roztworach z jednej, a termodynamiki z drugiej strony, pytania o własnościach jego roztworów stawia w rzędzie poważnych zagadnień. Różniąc się w swym składzie tylko o jeden atom tlenu od saletry chilijskiej, posiadając ustaloną budowę chemiczną, nadaje się, ze swych własności statycznych, do bardzo interesujących porównań. Z obu tych względów zająłem się tą pracą.

W celu uwydatnienia jej praktycznego znaczenia niech mi wolno będzie zauważyć, że robienie inwentarza w fabrykach przetworów ołowiowych, wyrabiających także i azotyn sodowy, jest niemożliwe bez ścisłego określenia zależności pomiędzy ciężarem właściwym roztworów nitrytowych a ich zawartością procentową.

Materyał, jaki badałem, pochodził z fabryki Boguskiego i Meisnera i według danych fabrycznych, stwierdzonych sposobem miareczkowym, zawierał 98,4% czystego azotynu sodowego. Sól ta, będąca produktem technicznym, tworzy kryształy niekiedy calowej długości, nale-

żące do układu kwadratowego, ma wybitnie złotawo-żółtą barwę, w nizkiej temperaturze jest higroskopijna, jako domieszki zawiera wodę higroskopijną, wodan sodu i ślady związków ołowiowych.

Sól przed użyciem do badań oczyszczałem za pomocą trzykrotnej krystalizacyi. Pierwsze dwie krystalizacye otrzymywałem z wody destylowanej, znajdującej się w handlu, trzecią zaś i ostatnią z takiejże wody, przedestylowanej jeszcze raz w naczyniach szklanych, z zachowaniem zwykłych ostrożności. Na skuteczność jednak oczyszczania tego związku za pomocą krystalizacyi wpływało przedewszystkiem to, że, biorąc do każdej następnej krystalizacyi tylko pierwszy rzut kryształów krystalizacyi uprzedniej, suszyłem otrzymane kryształy na wirówce (z fabryki Hauboldt'a w Chemnitz), której puhar ma średnicy $13^1/_2$ cm., a przekładnia 65, pozwala przy tem na dwa obroty korby w ciągu jednej sekundy, wobec czego przyśpieszenie odśrodkowe na obwodzie puhara dochodzić może do $1^1/_4$ miliona cm/sek^2, jest więc 1147 razy większe od przyśpieszenia ciężkości, co znaczy, że każdy gram ługu pokrystalicznego jest odrzucany z kryształów z siłą, przenoszącą ciężar jednego kilograma. Jeżeli więc założymy, że zanieczyszczenia soli mieszczą się w ługu, to wirowanie uznać musimy za najskuteczniejszy sposób oczyszczania, o wiele wyższy od suszenia zwykłą termiczną drogą odsączanych kryształów.

W ten sposób oczyszczone kryształy azotynu sodowego nie są wszakże zupełnie białe, posiadają słaby odcień żółtawy, jednak mniej wyraźny od żółtości właściwej azotynowi sodowemu, dostarczanemu przez C. A. F. Kahlbauma w Berlinie. Dopiero po wysuszeniu w eksykatorze, ponad kwasem siarkowym, lub w suszarce wodnej w 100° C. [1]), lub wreszcie po obmyciu wyskokiem 92°, stają się zupełnie białe.

Nasycony w 125° C. roztwór azotynu sodowego wre w 125° C. (ciśnienie nie notowane), oziębiany, zrzuca kryształy, których wielkość zależy od szybkości stygnięcia. W pracowniach krystalizowany w zlewkach litrowych i dwulitrowych, wskutek szybkiego stygnięcia osadza się początkowo jako mąka krystaliczna, a dopiero w następstwie w nieco większych kryształach. W fabrykach, w kadziach o kilkometrowej pojemności, otrzymujemy kryształy kilkocalowe.

Oczyszczony trzykrotną krystalizacyą azotyn sodowy badałem co do zawartości czystej soli sposobem miareczkowym, mianując go roz-

---

[1]) Nie mogę polecać suszenia nitrytu w suszarkach powietrznych, w których rozkład temperatur jest nierówny. Zupełnie suchy azotyn sodowy, umieszczony w suszarce powietrznej, podczas gdy termometr wskazywał w niej 98° C., ulegał rozkładowi, który wyraził się nietylko stratą 3 mg. na 20 g., ale nadto obecnością wyraźnego pomarańczowego gazu ponad białymi kryształami soli.

cieńczonym roztworem kameleonu (73·4 cm³ na 0·1 gm. żelaza), przyczem otrzymałem rezultaty następujące:

wedle	I.	znaleziono	w	100 cz.	100·12%	czystego	azotynu	(100·12)
„	II.	„	„	100 „	100·44%	„	„	(100·44)
„	III.	„	„	100 „	99·20%	„	„	(99·20)

Wobec trudności dokładnego mianowania azotynu [1]) i dużej higroskopijności soli, uznałem ją za wystarczająco czystą i użyłem do badań.

1. Ciężar gatunkowy roztworów.

Środki badania.

1. Waga z hamburskiej fabryki Bungego krótkoramienna, z bronzu glinowego, wszystkie trzy pryzmaty agatowe na agatowych łożyskach, obliczona na obciążenie każdej szalki 500 g. Pomimo ustawienia na konsoli marmurowej przy głównym filarze budynku nie zachowywała stale punktu zera, które przeto wypadało oznaczać każdym razem na nowo. Czułość jej wyraża się odchyleniem na 2 mniej więcej podziałki pod wpływem 1 mg. Czułość jej jest względnie bardzo stała.

1. Odważniki od Fr. Hugershoff'a w Lipsku, od 50 g. do 1 g. z kryształu górnego, a od 0·5 do 0·001 g. z platyny. Przed użyciem były skalibrowane na wyżej cytowanej wadze i dla każdego odważnika oznaczono poprawkę, przyjmując sumę odważników od 50 do 1 g. włącznie za ściśle równą 100 g. Największa poprawka wynosiła 0·000307 g.

Oprócz tych odważników kryształowych, posługiwałem się jeszcze dwoma odważnikami niklowanymi 100 i 50 g. od Bungego, które po porównaniu z kryształowymi okazały duże różnice: przenoszącą 5 mg. na odważniku 100 i równą 2,7 mg. na odważniku 50.

3. Piknometr używany był taki sam, jak używany przez prof. Mendelejewa w jego badaniach nad połączeniami wyskoku z wodą,

---

[1]) Mianowałem w sposób następujący, najwłaściwszy dla azotynów: sól rozpuszcza się w wodzie tak, aby roztwór zawierał nie więcej jak $^1/_{500}$ soli. Do roztworu tego dolewa się kameleonu o małostkę mniej od przypuszczalnie wymagalnej ilości. Ogrzawszy zabarwioną ciecz do 35°—40° C., dolewa się do niej H_2SO_4. Zabarwienie niknie w jednej chwili. Pozostałość mianuje się zwykłym sposobem. Dolewanie kwasu siarkowego po uprzedniem wlaniu kameleonu ma na celu uniknięcie straty N_2O_3 w powietrze i operowanie dopiero pod sam koniec w bardzo rozcieńczonych roztworach ze swobodnym N_2O_3, resp. NO_2H.

z tą różnicą, że na bocznych rurkach niema podziałek, oraz, że średnice bocznych rurek są różne (przez co depresye włoskowatości w obu rurkach są nierówne, co w wysokim stopniu ułatwia doprowadzanie cieczy do znaczka, znajdującego się na jednej z bocznych rurek). Termometr wlutowany wewnątrz piknometru, dzielony na $(^1/_5)^0$ C., sprawdzałem z normalnym termometrem Baudina, przyczem okazało się, po poprawieniu wskazań termometru Baudina, że

w 17·00° C.	termometr	piknometru	wskazuje	17·2° C.
w 19·95° C.	„	„	„	20·2° C.
w 24·25° C.	„	„	„	25·0° C.

W dalszym ciągu podaję wszędzie temperatury poprawione.

Ciężar tego piknometru łącznie z jedną zatyczką, oraz drucikiem platynowym, służącym do zawieszania na szalce wagi, oznaczałem trzy razy, susząc przed każdem ważeniem przepuszczaniem przez piknometr suchego, umiarkowanie ogrzanego powietrza w ilości 30 do 50 litrów. Otrzymane ciężary, po uwzględnieniu poprawek, są:

30·166705
30·166785
30·166740
30·166743 przeciętnie.

Ważony w temperaturze 20·0° C. z wodą destylowaną w ten sam sposób, dał rezultaty mniej zadawalające, gdyż po jednem napełnieniu wodą otrzymałem na ciężar piknometru

I. 63·40639,

a po drugiem napełnieniu wodą, dwukrotne ważenie dało

II. 63·405922 i
III. 63·405923.

Ponieważ niewątpliwie podczas powtórnego ważenia temperatura była bardziej ustalona, przeto ważenie I. odrzuciłem i do badań wziąłem ostatnią liczbę, która od średniej z wszystkich trzech, 63·406075, różni się tylko o 0·8 miligrama.

Przygotowanie i ważenie ługów. Kryształy azotynu z trzeciej krystalizacyi rozpuściłem w temperaturze o wiele wyższej od pokojowej do nasycenia. Po oziębieniu roztwór w ciągu kilku dni zrzucał

kryształy, co gdy już zupełnie ustało, uznałem go za nasycony w temperaturze pokojowej, wynoszącej około 20° C. Roztworem tym płukałem trzykrotnie piknometr, następnie napełniałem go całkowicie, doprowadzałem do żądanej temperatury i ważyłem.

Pragnąc otrzymywać dane dla ługów rozcieńczonych w odstępach równych, różniących się o 5% zawartości azotynu, przygotowywałem te roztwory z opisanego powyżej ługu nasyconego, mieszając go ze świeżo przekroploną w szkle wodą w ilości, wyznaczonej według wzoru

$$100 \frac{a}{100+x} = b,$$

w którym a jest zawartością procentową azotynu w ługu nasyconym (44·889%), b — oznacza żądaną zawartość procentową rozcieńczonego ługu, x zaś jest liczbą gramów wody, jaką należy dolać do 100 g. ługu nasyconego, aby otrzymać ług o zawartości b%.

Ponieważ okazało się, że ługi azotynowe rozpuszczają w sobie powietrze w pokojowej temperaturze, które przy lada podniesieniu się temperatury wydziela się w piknometrze w postaci pęcherzyków — ponieważ obecność powietrza w ługach musi znacznie wpływać na ich ciężary właściwe (Angström, Mackenzie, Nichols), przeto każdy ług bezpośrednio przed użyciem gotowałem dość długo, oziębiałem bardzo szybko o parę stopni poniżej żądanej temperatury i dopiero takim ługiem napełniałem piknometr, w samym piknometrze dopiero ustalając jego temperaturę. W ten sposób wprowadzone do piknometru ługi nie wydzielały pęcherzyków gazu nawet po kilkodniowem trzymaniu ich tuż w pobliżu silnie ogrzanego pieca.

Piknometr z ługami ważyłem metodą odchyleń zawsze dwa razy. Otrzymywałem przytem liczby jednakowe w granicach błędu obserwacyjnego. Do obliczeń brałem zawsze średnią wagę.

Oznaczenie procentowości ługów. Część każdego ługu z piknometru bezpośrednio po zważeniu odlewałem w parownicę platynową, zważoną uprzednio, poczem ważyłem ją wraz z ługiem. Okazało się, że ługi z wysoką zawartością azotynu można w ten sposób ważyć bardzo dokładnie, słabsze zaś ługi parują tak szybko, że zważyć ich na otwartej parownicy nie można, gdyż parują szybciej, niż postępuje operacya zrównoważania szalek. Wskutek tego ilości ługów słabszych, od Nr. 4-go poczynając, oznaczałem przez powtórne ważenie piknometru, z którego ług do parownicy wylewałem, zachowując wszelkie możliwe ostrożności, aby żadna kropla poza parownicę nie wyprysnęła.

Ług odlany odparowywałem na kąpieli wodnej do suchości, pozostałość suszyłem w suszarce parowej, a następnie w eksykatorze do dwóch stałych wag i w ten sposób oceniałem zawartość procentową ługu badanego.

Pozostały od oznaczenia zawartości procentowej ług bezpośrednio z piknometru wlewałem do suchej czystej rurki szklanej i w niej go zatapiałem, przechowując w ten sposób jako materyał do dalszych badań.

Temperatura ługów. Przytoczone powyżej dane wykazują, że termometr, wlutowany w piknometrze, jest niedokładny.

Doprowadzając w piknometrze ciecz do kreski, starałem się o to, aby temperatura wskazywana przez ten termometr wynosiła ściśle 20⁰0 C. Sądzę, że osiągnąłem to, jeśli nie w zupełności, to w każdym razie z błędem, nie przewyższającym 0·1 lub najwyżej 0·2 C. Temperatura więc badanych ługów, równie jak i wody, wynosiła, wedle przytoczonej powyżej tablicy, 19·93⁰ C. na termometrze normalnym.

W opisany sposób otrzymałem rezultaty, które streszcza poniższa tablica:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Nr. doświad.	P	$D_{20^0}^{20^0}$	$\frac{\Delta D}{\Delta P}$	1000 PD	$1000 \frac{\Delta (PD)}{\Delta P}$
1	44·89	1·345090	—	603·8	—
2	39 71	1·298915	0·00891	515·8	16·98
3	34·35	1·252686	0·00862	430·3	15·95
4	29·41	1·212397	0 00815	356·6	14·91
6	25·42	1·180937	0·00630	300·2	14·13
11	20·11	1·140090	0·00769	229·2	13·32
5	16·22	1·111573	0·00990	180·3	12·59
8	9·998	1·067317	0·00715	106·7	11·81
9	4·94	1·032805	0·00703	50·9	11·05
10	2·63	1·017364	0·00668	26·8	10·43
12	0·00	1·000000	0·00660	0·0	10·19
7	19·82	1·143418	—	—	—
7 bis	19·82	1·140734	—	—	—

Rozpatrzenie liczb powyższej tablicy, a mianowicie kolumn IV i VI, przekonywa, że pomimo starań niepodobna było uniknąć błędów obserwacyjnych, wszakże błędy te przy wyprowadzeniu liczb kolumny V, przedstawiającej zawartość soli w 1 litrze roztworu wzajemnie się kom-

pensują o tyle, że przyrosty zawartości soli zmieniają się w sposób prawidłowy, czego o przyrostach gęstości w równej mierze powiedzieć nie można.

Bacząc na liczby kolumny D i $\frac{\Delta D}{\Delta P}$ widzimy nadto, że błędy w oznaczeniach D i P nie mogą pochodzić z niedokładności ważenia. Istotnie, ponieważ

$$dy = \frac{v\,du - u\,dv}{v^2}$$

jeżeli $y = \frac{u}{v}$, ponieważ nadto błąd w ważeniu nie mógł przekraczać 0·0003 g., przeto w oznaczeniach ciężaru właściwego mógłby on wpływać zaledwie na szóstą lub piątą cyfrę po przecinku, gdyż

$$\frac{33 \times 0{\cdot}0003 - 46 \times 0{\cdot}0003}{33^2} = -\,0{\cdot}0000037$$

lub 0·000023, jeżeli drugi wyraz licznika weźmiemy ze znakiem +. A tymczasem kolumna $\frac{\Delta D}{\Delta P}$ wykazuje, że błąd ten jest znacznie większy, a więc zależy on głównie od nieprzychylnego sumowania się w jednym kierunku innych, trudnych do uniknięcia błędów manipulacyjnych.

2. Współczynniki załamania światła w roztworach azotynu sodowego.

Też same roztwory, które w sposób opisany powyżej były zbadane co do zawartości soli i gęstości, stanowiły materyał do oznaczania współczynników załamania światła o długości fali = 589·5 jednostkom Angströma (światła sodowego).

Do oznaczeń tej wielkości służył mi refraktometr Pulfricha, wyrobu Maxa Wolza w Bonn, opatrzony Nr. 737. Przyrząd ten został mi łaskawie użyczony przez prof. Wagnera, za co niech mi wolno będzie wyrazić mu uprzejme podziękowanie. Skomunikowawszy się z firmą M. Wolza, otrzymałem współczynnik załamania szkła pryzmatu tego przyrządu, jak również odpowiednie tablice, ułatwiające obliczenia.

O ile przyrząd ten czynił zadość zasadniczemu warunkowi jego konstrukcyi (aby normalna do poziomej ściany pryzmatu była równo-

legła do koła dzielonego) — powiedzieć nie umiem, wszakże to pewna, że wówczas, gdy noniusz wskazuje na nim zero, oś optyczna lunety nie jest prostopadła do pionowej ściany pryzmatu, gdyż Gaussowska metoda sprawdzania prostopadłości nie pozwalała nigdy na osiągnięcie zlania się obrazu przecięcia nici z samem ich przecięciem. Różnica w stanowiskach noniusza pomiędzy dwoma położeniami lunety, przy których osiąga się koincydencya obrazu to z jedną, to z drugą z przecinających się nici, wynosiła 20′, więc też wziąłem poprawkę 10′, którą należy stale dodawać do wskazań noniusza. Po wprowadzeniu tej poprawki otrzymałem kąt i świeżo przedestylowanej wody $= 65^0 40'$, co daje $n = 1{\cdot}33336$ w 20^0, podczas gdy Pulfrich podaje n wody w $19^0 = 1{\cdot}33301$, a więc n wody w 20^0 będzie $= 1{\cdot}33292$, gdyż zmiana n na 1^0 C. wynosi $- 0{\cdot}00009$. Ponieważ liczba 1·33336, znaleziona przezemnie, różni się bardzo mało od liczb Fraunhofera i Baillea [1]) dla tejże temperatury, przeto określoną powyżej poprawkę refraktometru, a mianowicie $+ 10'$, uznałem za dobrą i stale ją wprowadzałem.

W poniższej tablicy zestawiam otrzymane rezultaty. Nie włączam obserwacyj, poczynionych w temperaturach różnych od 20^0 C.

I.	II.	III.	IV.
Nr.	P	n	$\frac{\Delta n}{\Delta P}$
1	48·89	1·38533	—
2	39·71	1·37963	0·0011004
3	34·35	1·37351	0·001141
4	29·41	1·36762	0·001192
6	25·22	1·36293	0·001119
11	20·11	1·35679	0·001201
5	16·22	1·35222	0·001174
8	9·99	1·34509	0·001146
9	4·93	1·33914	0·001182
10	2·63	1·33649	0·001152
12	0·00	1·33336	0·001152

Rzut oka na kolumnę czwartą powyższej tablicy wykazuje, że przyrosty współczynnika załamania są, w granicach błędu obserwacyjnego, proporcyonalne do przyrostów procentowości ługu, w zależności

[1]) Po sprowadzeniu do 20^0 C. według Fraunhofera $n = 1{\cdot}33322$
„ Baillea $n = 1{\cdot}33356$

więc od składu współczynnik załamania ługów nitrytowych daje się przedstawić za pomocą równania pierwszego stopnia z wystarczającą dokładnością. Równaniem tem jest następujące:

$$N_{D\,(20^\circ\,C)} = 1{\cdot}33336 + 0{\cdot}0011559\ P,$$

gdzie P jest procentową zawartością azotynu sodowego w ługu. Stały mnożnik 0·0011559 jest średnią arytmetyczną wszystkich dziesięciu wartości.

Załączone na tablicy III rysunki przedstawiają otrzymane powyżej rezultaty w sposób graficzny. Są one zdjęte fotograficznie z dużych rysunków, na których 1% soli wyraża się długością 1 cm.

Praca niniejsza została wykonana w pracowni chemicznej Szkoły średniej technicznej pp. Wawelberga i Rotwanda w Warszawie.

Fig. 1a.

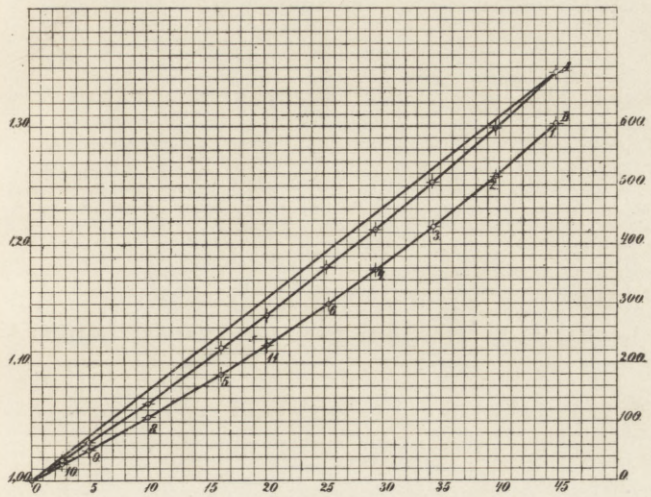

Fig. 1a Krzywa *A* przedstawia zmiany gęstości ługów w zależności od stężenia. Z lewej strony rysunku oznaczone są gęstości. Krzywa *B* przedstawia w gramach zawartość soli w jednym litrze ługu. Liczby z prawej strony rysunku oznaczają gramy. Liczby u dołu — oznaczają zawartość soli w ługu w odsetkach.
Liczby przy krzywej *B* oznaczają numera pojedynczych obserwacyj.

Fig. 2a.

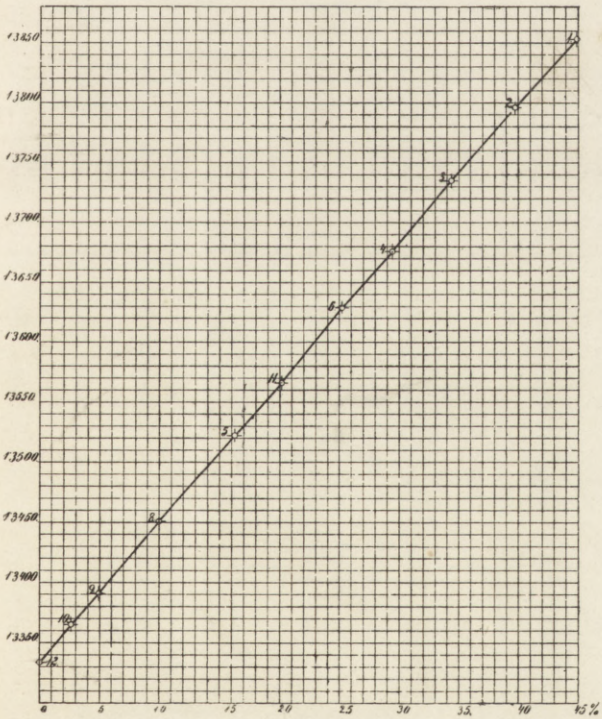

Fig. 2a. Zmiany współczynnika załamania światła (D_{20}^{0}) w zależności od stężenia ługów. Rzędne przedstawiają współczynnik załamania światła (D_{20}^{0}) względem powietrza, — odcięta zaś zawartość soli w ługu (w odsetkach).