

A nitrobenzol tulajdonságainak megváltozása, előidézve az előállítására szolgáló anyagok sorrendjének megváltoztatásával.

IFJ. DVORSZKY BÉLA okl. gyógyszerésztől.

Bevezetés.

A kilenczvenes évek elején dr. FABINYI RUDOLF professor úr meglepően érdekes megfigyelést tett; azt tapasztalta ugyanis, hogy egyes organicus termékek készítésénél — az előállításukra szolgáló anyagok sorrendjének felcserélése — a keletkezendő vegyületek tulajdonságainak megváltozását vonja maga után. Kísérleteit az azarylaldoxymmal végezte s a nyert termékek a sorrend felcserélése révén összetételben egyező, de színben különböző vegyületeknek bizonyultak.

Tapasztalva ezen jelenséget számos egyéb esetben is fel-tételezte azt is, hogy a sorrendnek ezen megváltoztatása nem csupán az összetett testek, hanem az elemek tulajdonságainak megváltozását is előidézheti. Ezen föltevés is helyesnek bizonyult, sőt a sorrend megcserélése által beálló változások quantitativ irányban is meg voltak már állapítva egy esetben és pedig a chlorra vonatkozólag. FÖRSTER¹ lett megbízva a chlornak — mint elemi testnek — ily irányú vizsgálatával, a mely hivatva volt kimutatni, hogy a chlor előállítására szolgáló anyagok felcserélése mily mérvű változásokat képes előidézni annak úgy vegyi, mint fizikai tulajdonságait illetőleg. FÖRSTERnek vizsgálódásai fényesen igazolták FABINYI professor úrnak fentebb említett feltevését, a mennyiben a két úton előállított chlor nem

¹ Bölcsészet-doctori értekezés.

csupán színben — s így fizikai tulajdonságokban — különbözőt egymástól, hanem a két chlorviznek úgy a napfény, mint az Auer-fény által előidézett átalakulási sebessége sósavvá tetemes különbséget tüntetett föl.

Ezen észleléseknek úgy kibővítése, mint megerősítése czéljából a professor úr ezúttal engem bízott meg hasonirányú reakciók tanulmányozásával, feladatomból tűzve ki a nitrobenzol tulajdonságainak megváltozását megfigyelni azon esetben, ha az annak előállítására szükséges anyagok sorrendjét megváltoztatjuk.

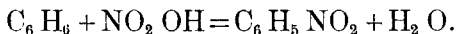
Kísérleteimnek főczélja oda irányult, hogy a két — csupán a sorrend felcserélése folytán egymástól eltérő tulajdonságokkal ellátott — nitrobenzoltól derivátumokat is előállítsak s megállapítsam azt, vajjon átvihetők-e a különbségek a nitrobenzol származékaira is, mint az egyéb ilyen esetekben már FABINYI tanár úr által észleltetett.

Hogy ezen vizsgálódásaim mennyiben vezettek eredményre, erről munkámnak alább következő kísérleti részében számolok be.

Kísérleti rész.

A nitrobenzolnak előállítása a rendes úton és a sorrend felcserélése által.

A nitrobenzolnak benzoltól való előállítása rendszeren oly módon történik, hogy tömény salétromsav és kénsav keverékéhez csepegtetjük a benzolt. Az egymásra ható anyagok sorrendjének felcserélését aképen eszközöltem, hogy benzol és tömény kénsav keverékéhez tömény salétromsavat csepegtettem. A reactio mindkét esetben a következő vegyfolyamat szerint megy végbe:



Jelöljük a rendes úton nyert nitrobenzolt és ennek származékait röviden I-el, a másodikat és annak származékait II-vel.

Úgy az I-el, mint a II-vel jelölt nitrobenzolt egy és ugyanazon körülmények között, egymással párhuzamosan állítottam elő. Mindkét esetben a nitrobenzol előállítására egyenlő beren-

dezésű készüléket használtam. Egy háromfuratú dugóval ellátott literes lombik szolgált a hatóanyagok felvételére. A dugó három furatja egyenként a hőmérő, egy csapos tölesér és egy derék-szögben meghajlított biztosító eső elhelyezésére szolgált.

Az I-el jelzett nitrobenzol előállítása czéljából 600 gr. tömény kénsavat 400 gr. tömény (1·4 fajsúlyú) salétromsavval hűtés közben elegyítettem s ezen keverékhez csapos tölesér segélyével 200 gr. benzolt csepegtettem. A II-vel jelzett nitrobenzolt a sorrend feleserelésével azonos készülékben olyképen állítottam elő, hogy 200 gr. benzol és 600 gr. tömény kénsav keverékére cseppenként 400 gr. tömény salétromsavval hatottam.

A kísérleti kivitel az I-el jelzett nitrobenzol előállításával kezdettem meg oly módon, hogy a tömény salétromsav és kénsav keverékéhez lassan benzolt csepegtettem. A reactio erősen exothermikus lévén, hogy kikerüljem a hőfoknak 50—55°-nál magasabbra való emelkedését, a lombik tartalmát jéggel hűtöttem. A bensőbb keveredés czéljából úgy az I-, mint a II-vel jelzett nitrobenzolnak előállításánál az egymásra ható anyagokat gyakran erősen felráztam. A II-vel jelzett nitrobenzolnak előállítását — mint fentebb is jeleztem — a másikkal párhuzamosan, tehát egymás mellett eszközöltem, arra törekedve, hogy az itt tömény kénsav és benzol keverékéhez csepegtetett tömény salétromsav mennyisége körülbelöl ugyanakkor használódjék el, mint az első esetben a két töménysav keverékéhez adott benzolmennyiség. A két nitrobenzolt tehát — a sorrend feleserelését kivéve — teljesen azonos körülmények között állítottam elő.

A két készülékben végbement vegyfolyamatok lefolyásában lényeges fizikai eltéréseket vettem észre.

Az I-el jelzett nitrobenzol előállítására szolgáló eljárásnál azt tapasztaltam, hogy a folyamat elején a hőváltozás és pedig hőemelkedés meglehetősen gyenge. Az anyagnak eme felhevülése a folyamat vége felé mind jobban fokozódott. A II-vel jelzett, tehát a feleserélt sorrend alkalmazásával előállított nitrobenzol előállításánál az előbbinek épen a fordítottját tapasztaltam, a mennyiben a hőemelkedés itt a kísérlet elején volt erős, mely intenzitásából mindig többet és többet veszít; végül a salétrom-

sav utolsó részleteinek felhasználásánál már alig mutatkozott lényegesebb hőváltozás.

A mi a folyadékok színét illeti, I.-nél a kénsav és salétromsav keveréke előbb tejszerűvé vált, mialatt a felszínén mind vastagabb rétegben vált ki a nitrobenzol szép olajsárga színben; II.-nél a szín az előbbtől tetemesen eltér. A felszínén lévő benzol előbb piszkos-sárga, a kénsavnak megfelelő réteg piszkos sárgás-barna színt vett föl. Mikor a salétromsavnak körülbelül felét elhasználtam, a folyadék rétegeknél színcsere állott be, a mennyiben az előbb megtisztult sárgás-barna kénsav színét a már részben nitrált benzol vette fel, mialatt a kénsav szép olajsárga színt nyert.

Maga a folyadékok sűrűsége is lényeges különbséget mutatott; míg a benzollal nyert reactiotermék inkább híg, addig a salétromsavval kezelt olajszerű consistentiával bírt.

A két esetben nyert, egymástól színben különböző nyers reactiotermékeket jól összerázva, azokat függőlegesen elhelyezett LIEBIG-hűtő alkalmazásával vízfürdőn körülbelül egy órán át 50—60°-ra melegítettem a reactio teljes végrehajtása céljából.

A nitrobenzolt választótölcsérral különítettem el a savtól, vízzel kiráztam, chlorecalciummal szárítottam. A szárítás után a folyadékokat a chlorecalciumról letöltve fractionáltam.

Először a rendes úton előállított nitrobenzolt vettem alá részleges lepárlásnak. 70—80°-on NO_2 gőzök illantak el, a mikor is a nitrobenzol olajsárga színe vöröses-barnára változott. A hőmérsék emelkedésével a NO_2 gőzök fejlődése is megszűnik s 100°-on a még jelenlévő víz ment át a szedőbe. 100° és 200° között alig 1—2 cm^3 -nyi melléktermékeket destilláltam le. A 200°-nak elérése után a szedőt egy másikkal cseréltem föl, mikor a lombikban lévő folyadék már teljes forrásban volt s az előbb még ingadozó hőmérő 210°-ig fokozatos lassúsággal emelkedett; ezen hőfokon a fractionálást beszüntettem. A 200°-on alóli párlatot, valamint a párlás beszüntetésekor még a fractionáló lombikban hátramaradt 6—8 cm^3 -nyi folyadékot, mint használatatlant elöntöttem. A 200—210° között lepárolt és összegyűjtött fractiót később megejtendő újabb lepárlás céljából félretettem, hogy abban a 206—207° között átmenő részt elkülönítsem.

A melegített, nyers nitrobenzol színére vonatkozólag meg kell még említenem, hogy az vörösbarna színét a NO_2 gőzök keletkezésének megszűnése után elveszti s ismét gyengén vörös árnyalattal bíró olajsárga színt vesz fel. 150° körül színe hirtelen zöldes-barnára változik, mely szín a hőmérő higanyoszlopának emelkedésével mindinkább sötétedik. Előbb vörös árnyalatát elvesztve határozott sötét barna színt vesz fel, majd 200° -on teljesen megfeketedik. A párlat színe szép olajsárga. Nyereség: 265 gr.

Ezek után hasonló készülékben a fordított sorrend alkalmazásával nyert termékeket vettem alá fractionált lepárlásnak, a melyet az előbbenihez hasonló módon hajtottam végre.

A két fractionálásnál észlelt eltérések csakis színbeli különbségekre vonatkoznak. I-nél — mint láttuk — a hőmérsek emelkedésével a forrásban lévő nitrobenzol többször változtatta színét, II-nél is tapasztaltam színváltozást, a mely azonban csak annyiban nyilvánult, hogy a hevített nyers nitrobenzol mennyiségének csökkenésével annak színe mindinkább sötétedett. A párlat színe II-nél már nem olaj-, hanem narancssárga színű volt. Nyereség: 265 gr.

Az így nyert nitrobenzolok még nyers termékek lévén, azokat tisztítás céljából újabb fractionált lepárlásnak kellett alávetnem. Ezen újabb lepárlással az I-el jelzett nitrobenzolnál 206° -ig csak körülbelül 8—10 cm^3 -nyi melléktermékeket nyertem s 206 — 207° között tiszta nitrobenzol ment át. A II-vel jelzettnek lepárlásánál a 206° -ig lepárolt melléktermékek mennyisége az előzőkhöz képest sokkal nagyobb volt, miből kifolyólag a nyereség az előbbinél kapott 200 gr. nitrobenzollal szemben, az utóbbi esetben csak 170 gr.-ot tett ki.

Az észlelt eltérések színbeli különbségekre vonatkoztak. Míg I-nél a párlat színe világos-sárga, addig II-nél a sárga szín észrevehetően zöldes árnyalattal bír. A két nitrobenzol egyéb tulajdonsága megegyező.

Tekintve azon körülményt, hogy ezen másodszer eszközölt lepárlást is NO_2 fejlődés kísérte, a két nitrobenzolt még harmadszor is lepároltam. A színbeli eltérések azonban ez esetben is constatálhatók voltak.

A kétféle úton nyert nitrobenzoldból előállított származékok.

A) *Anilin.*

Mint munkám bevezető részében is említettem, a főcél, mely előttem lebegett, oda irányult, azon feltevést igazolni, vajjon a két nitrobenzoldnál a sorrend feleszerelése folytán létrejött különbségek átvihetők s észlelhetők-e a megfelelő származékoknál is. Erre vonatkozólag tehát kísérleti adatokra volt szükségem s ilyeneket véltem nyerhetni, a midőn a kétféle nitrobenzoldnak anilinná való redukálását hajtottam végre.

Ezen folytatólagos kísérleteimet is egymás mellett, párhuzamosan hajtottam végre, hogy azok teljesen azonos körülmények között folyjanak le.

Az anilin előállításá czéljából 150 gr. nitrobenzold mértem le, melyet egy háromliteres 270 gr. granulált ónt tartalmazó lombikba töltöttem. Ezután 50—50 grmos adagokban 600 gr. tömény sósavat öntöttem az ón és nitrobenzold keverékére. A tömény sósav hozzáadásakor a lombik tartalma tetemesen felmelegedett, melyet erős hűtéssel ellensúlyoztam. A reactio csak kezdetben volt oly heves, miért is a sósavnak hozzáadását későbbben nagyobb adagokban s mindenkor erős rázás közben eszközölhettem.

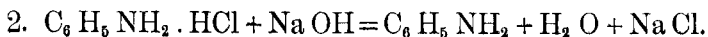
A vegyfolyamatot, mely a nitrobenzoldnak anilinná való redukálásánál végbemegy, a következő egyenlet tünteti fel:



A reactióterméket végül vízfürdőn körülbelől 50—60° között melegítettem s ezután a még meleg folyadékba 300 cm³ vizet töltöttem.

Miután ezen reactionál az anilinnak sósavas sója képződik, elbontása czéljából a lombikban levő reactióterméket 600 cm³ vízben 450 gr. szilárd natriumhydroxydot tartalmazó natronlúggal elbontottam. Az adagolást itt is óvatosan kellett eszközölnöm, hogy a lombik tartalma forrásba ne jőjjön.

A sósavas anilinnak natronlúggal való elbontását az alábbi egyenlet adja:



A nyers anilin a lombikban levő sűrű folyadék felszínén olajszerű cseppekben válik le.

Szükségesnek tartom még azt a jelenséget is megemlíteni, hogy a natronlúg behatására a lombik tartalma szürkés-sárga színt nyert, mely a lúg utolsó részleteinek hozzáadása után a tiszta szürke színen át a barnába ment át. Ezen megfigyelést az I-el jelzett nitrobenzoldból előállított anilinnal tettem.

A II-vel jelzett nitrobenzoldnál sósav és ón behatására, tehát a reduciónál az előbbenihez képest különbséget nem fedeztem fel. A natronlúg behatására azonban már eltérő jelenségeket volt alkalmam észlelhetni. Ez az észlelés a színváltozásra vonatkozott. Míg I-nél az anyag a natronlúg behatásának már kezdetén változtatja szürke színét, a mennyiben sárga színt ölt, addig II-nél az anyag mindaddig megtartotta, mígnem a natronlúg oldatnak legalább kétharmadrészét fel nem használtam. Továbbiakban a színváltozás is egyező a reakció végéig, a mikor is I-nél a reakciótermék megbarnult, II-nél azonban teljesen megfeketedett. Ennek megfelelően a nyers anilin színe is, mely a folyadék felszínén olajszerű cseppek alakjában váltott le, I-nél sárgás-vörös színű, holott II-nél sötét haragos-vörös színt mutatott.

Az ily módon előállított reakcióterméket a tiszta anilinnak nyerhetése ezéjából mindkét esetben túlhevített vízgőzzel való lepárlásnak vettem alá.

Az így nyert párlási termékeket a víztől való elválasztás ezéjából kisóztam. A kisózásnál minden 100 cm³ folyadékra 25 gr. konyhasót vettem. A kisózás után az anilin már nem az edény alján, hanem a folyadék felszínén foglalt helyet, melyet választótölcsér segítségével a vízrétegtől elválasztottam. Ezek után az anilineket aetherben oldva szilárd natronhydráttal kiszáritottam s hosszabb állás után ezen oldatokat fractionált destillációnak vettem alá.

A párlás kezdetén LIEBIG-féle hűtőt alkalmaztam, a mikor azonban a hőmérő állása a 182°-t elérte, a hűtőt lekapcsoltam s a további fractionálást már enélkül végeztem. A szedőben a 182—185° között átmenő párlási terméket fogtam fel. Ezen egyszeri lepárlással már csak azért sem elégedhettem meg, mivel

a szedőben összegyűlt anilin kevés nitrobensollal is volt fertőzve s így tiszta anilinnak nyerhetése céljából a párlást még kétszer megismételtem s a harmadízben eszközölt lepárlásnál már csak azokat a párlási termékeket fogtam fel, melyek 182—183° között mentek át. A többszöri átpárlás dacára sem jutottam eredményre, a mennyiben nem voltam képes a még átalakulatlanul megmaradt nitrobensolt fractionálás útján a nyert anilintől elválasztani. Ennek elérhetése céljából az anilineket híg kénsavas oldatba töltöttem, szem előtt tartva, hogy az oldat savanyú kémhatású legyen, miről congo-papírral megejtett reactióval győződtem meg. Az anilinnak kénsavval való kezelése folytán az anilin kénsavas sójának oldatát nyertem s ezalatt a nitrobenzol változatlanul maradt. Ezen az anilinnak kénsavas sóját s nitrobenzolt tartalmazó oldatot vízgőzzel való lepárlásnak alávetve, a nitrobenzol a vízgőzzel átment, míg a kénsavas anilinoldat változatlanul visszamaradt.

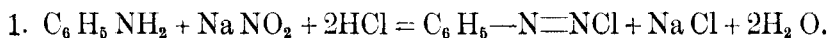
Az anilinnak ezen sójából tiszta, nitrobenzolmentes anilinhez jutottam.

A kétféle nitrobensolból előállított anilineknél feltűnően észrevehető színbeli különbségeket észleltem. Míg ugyanis az I-el jelzett nitrobenzolból előállított anilin szép olajsárga színű volt, addig a II-el jelzettnek színe az előbbivel szemben határozottan sötétebb. Nyereség: I-nél 70 gr., II-nél 45 gr.

B) *Phenylazo-β-Naphtylamin.*

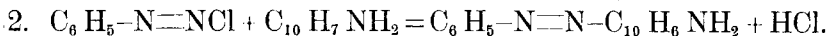
A két nitrobenzolon s az ezekből előállított anilineken tapasztalt színbeli eltéréseknek még további származékokban való esetleges fennállását azáltal véltem kísérletileg megvizsgálhatni, hogy az anilinekből egyenként ugyanazon festőanyagot állítom elő. Erre a célra az anilinekből a phenylazo-β-naphtylaminnak előállítását használtam föl az alább következő eljárás szerint:

Mindenekelőtt az anilint sósavas oldatban natriumnitrittel diazotálva diazobenzolechloridot állítottam elő, mely vegyfolyamatot alábbi egyenlet tünteti fel:



3 gr. anilint 8 gr. tömény sósav és 8 cm³ víz keverékében oldottam fel s e keveréket 0°-ra hűtöttem. Gyakori felkeverés s erős hűtés közben addig csepegtettem e keverékhez natriumnitrit oldatot, mígnem egy kivett próba a jódkáliumos keményítő-papírost megkékítette, jelezve ezzel a diazotálás befejezését. Ezen reakcióterméket 4·5 gr. β-naphtylaminnak 35 gr. 90%-os alkoholos meleg oldatához töltöttem, miáltal a folyadék a keletkezett festőanyag révén vörös színűvé vált.

A festőanyagnak diazobenzolchloridból β-naphtylamin segítségével való keletkezését az alábbi vegyfolyamat fejezi ki:



Hogy a reakció teljes legyen, a termék oldatához a sósav lekötése céljából 1·5 gr. natriumacetatot tartalmazó oldatot töltöttem. Ezek után a festőanyag kristályosítását hajtottam végre oly módon, hogy töményítés céljából az oldatokat szobahőmérsékelnél párologtattam, mi által a festőanyag kikristályosodását értem el.

Tekintettel azon körülményre, hogy az így nyert kristályok még β-naphtylaminnal voltak fertőzve, a kristályokat vízben kifőztem, mi által a β-naphtylamin oldatba ment s maga a festék — mint vízben oldhatatlan termék — változatlanul visszamaradt.

A β-naphtylaminmentes festőanyagot alkoholban oldva, azt abból többször kristályosítottam.

Úgy az I-el, mint a II-vel jelzett anilinből ezen az úton az egyhajlású rendszerbe tartozó, túalakú kristályokat nyertem, melyeknél feltűnően észrevehető színbeli eltérések voltak észlelhetők s az előbbeni esetekhez hasonlóan az I-el jelzett termék világosabb színűnek bizonyult a II-vel jelzettel szemben, mely körülmény határozott bizonyosságául szolgál annak, hogy a kétféle úton előállított nitrobenzolon észlelt különbségek annak derivátumaira is átvihetők.

Összefoglalás.

Vizsgálódásaim eredményéből kiviláglik, mily mértékben képes az egymásra ható anyagok feleserélése a keletkező nitrobenzol tulajdonságait megváltoztatni.

Láttuk, hogy a kétféle úton előállított nitrobenzolon fel-tűnően észrevehető színbeli különbségek voltak észlelhetők. A czél, mely kísérleteim folyamán vezérelt, főképen oda irányult, kísérleti adatokkal szolgálni azon kérdés megválaszolására, vajjon a sorrend feleserélésével előállított nitrobenzol származékaira is átvihetők-e ezen különbségek. Kísérleti adataim azt bizonyítják, hogy igen; azonban az észlelt különbségek csupán színbeli, tehát fizikai eltérésekre terjedtek ki s az egyes anyagok chemiai tulajdonságai nem szenvedtek változást.

Hogy ezen határozottan beállott változás, melyet pusztán a sorrendnek feleserélése idézett elő, miben leli magyarázatát, arra manapság csupán a tömeghatásra s az egymásra ható anyagok között fennforgó chemiai egyensúlyra, tehát a chemiai mechanikára vonatkozó, még eléggé hézagos ismereteink adhatják meg a feleletet.

Míg ugyanis a két — egymástól csupán az egymásra ható anyagok föleserélésében különböző — nitrobenzolnak előállításánál minőségileg különbség nem áll fenn, addig a chemiai mechanica szempontjából a sorrend föleserélése, a tömeget, időt s az átalakulási gyorsaságot véve tekintetbe, más és más tömeghatási körülményeket s egyensúlyi állapotokat tétélez fel. Esetünkben pedig atómeocomplexumokkal lévén dolgunk, nem csupán az egynemű atómoknak a saját moleculáikban történő mozgása, hanem a különböző atómoknak egymáshoz viszonyított/mozgása is előidézhetheti az egyes esetekre fennálló egyensúlyi helyzetnek megváltozását. Hogy ezen, az atómoknak egyensúlyi helyzetében feltételezett különbségek azonban törekednek kiegyenlítődni, ennek fényes tanúbizonyságára szolgál azon körülmény, hogy az egyes anyagok között észlelt színbeli különbségek hosszabb idő múltán csaknem teljesen eltűnnek.

Az anyagoknak a sorrend fölcserélésével való előállításánál észlelt különbségek okainak kimutatására még számos kísérleti adatra van szükségünk s alapos magyarázatot csakis akkor fogunk adhatni, ha a chemiai mechanica terén eddig összegyűjtött ismereteink is megfelelően ki lesznek bővítve.

* * *

Jelen dolgozatomban leírt kísérleteket a kolozsvári m. kir. Ferencz József tudományegyetem vegytani intézetében hajtottam végre.

Kötelességemnek tartom nagyságos FABINYI RUDOLF dr. úrnak, mélyen tisztelt és szeretett professoromnak ezúttal is hálás köszönetemnek kifejezést adni nagybecsű tanácsaiért és szíves útbaigazításaiért.