

SZERVES KÉSZÍTMÉNYEK ELŐÁLLÍTÁSA.

SZERVES-LABORATÓRIUMI SEGÉDKÖNYV
FŐISKOLAI VEGYÉSZHALLGATÓK SZÁMÁRA.

IRTA :

DR. BARTAL AURÉL

OKL. VEGYÉSZMÉRNÖK,

KIR. SZABADALMI HIVATALI, MŰSZAKI BIRÓ.

A MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT XIV. ÉS XV. ÉVFOLYAMÁNAK
MELLÉKLETE.

73 RAJZZAL ÉS HÁROM SZINES KELME-MINTALAPPAL.



BUDAPEST.

A KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT KIADÁSA.

(Budapest, VIII., Eszterházy-utca 16.)

1909.

SZERVES KÉSZÍTMÉNYEK ELŐÁLLÍTÁSA.

SZERVES-LABORATORIUMI MEGKÖZÖLT
FŐISKOLAI VEGETYNYALLGATÓK SZAKMÁRA

DR. MARTAL AJKAI

ELŐSZÓ.

Az általános chemia fokozatos érfoglalásával növekszik azoknak a szakférfiaknak száma nálunk is, a kik különösen a szerves chemia elméleti és gyakorlati fontosságát méltányolva, tanítását az eddigieknél szélesebb alapokra fektetni, s azt mint önálló tudományt is, behatóbban művelni óhajtják. Ezen czél szolgálatában örömmel vállalkoztam, a kir. magy. Természettudományi Társulat megtisztelő megbízása következtében, a „Szerves készítmények előállítása“ című munkám megírására, melyet most tisztelt szaktársaim elé bocsátok.

Munkám első sorban organikus laboratóriumokban dolgozó vegyész-hallgatók számára készült, kiket kísérleti alapon kíván a szerves chemiába bevezetni, tehát mindenekelőtt egy laboratóriumi segédkönyv, mely a szerves chemia legfontosabb s az egyes csoportokra legjellemzőbb vegyületeinek előállítására ad részletes és megbízható utasításokat. Az utasítások megbízhatóságára természetszerűleg a legnagyobb gondot fordítottam, s egy-két készítmény kivételével, csakis olyan eljárásokat vettem fel, a melyeknek biztos kivihetőségéről személyesen meggyőződtem. A hol csak lehetett, tekintettel voltam a jó termelési hányadra is, hogy a tanuló figyelmét a gazdaságos dolgozás fontosságára ráirányítsam. Mint-hogy tapasztalás szerint, a kezdő vegyészeknél a készítményes dolgozás, az elméleti kiképzés rovására, nagyon is gyakran tisztán mechanikus, gondolkodás nélküli kézimunkává, ügyeskedéssé fajul, ennek lehetőleges elkerülésére, minden egyes előállítási eljáráshoz hozzáfűztem a szükséges elméleti magyarázatot, melyben a reakció lefolyását, bizonyos irányú lefolyásának okait, ezzel párhuzamban ugyanazon készítményt eredményező más előállítási eljárásokat, valamint az előállított vegyülethez tulajdonságaikban hasonló, illetőleg homológ testek előállítását, s végül az előállított test fontosabb fizikai állandóit, felismerésére jellemző chemiai tulajdonságait — egyszerűbb kísérletek kapcsán — ismertetem. Ezen alkalmal kiterjeszkedem annak a vegyületsopornak ismertetésére és sajátos reakcióira is, a melybe az előállított vegyület tartozik, hogy a leszármaztatásbéli összefüggést és a csoportok közötti kapcsolatot feltüntethessem,

hogy a tanuló ne csak az egyes vegyületeket s tulajdonságaikat ismerje meg, hanem e vegyületek és csoportok összetartozósága felett is áttekintést szerezhessen. Ezáltal munkám elvesztette ugyan a szorosán vett receptkönyv jellegét, azonban mint tankönyv célját jobban elérheti, egyrészt azért, mert az elméleti rész a szerves-chemiai előadások keretébe könnyen beilleszthető, úgy hogy a tanuló az előadáson hallottakat, vagy legalább azoknak egy részét, olvasás útján ismét felfrissítheti, másrészt mert az egyes készítmények előállítása alkalmával, a hozzájuk tartozó elméletnek a laboratóriumvezető által megkövetelhető tudása az előadáson hallottak átértését, az előadott anyag megemésztését lényegesen megkönnyítheti.

A tárgy összeállításánál, nem tekintve néhány olyan vegyületet, amelyeknek előállítása a kezdő vegyész készségét meghaladó nehézségekkel jár s több gyakorlatot igényel, az a szempont vezetett, hogy minden fontosabb vegyületcsoportot legalább egy, különösen jellemző test képviseljen. A mai szerves chemiának a gyógyszereken kívül iparilag legfontosabb vívmányait: a kátrányfestékeket és a mesterséges illatanyagokat különösen részletesen tárgyaltam, a legismeretesebbeknek rövid történetét is előadtam, mert tapasztaltam, hogy utóbbiak még az idegen nyelvű, nevezetesen a nálunk leginkább használatos német szakmunkákban is, fontosságukkal általában össze nem egyeztethető mostoha elbánásban részesülnek. Minthogy ma a rostfestés és kelmefestés technikája is az organikus chemikus munkakörébe tartozik, ezt is, külön fejezetben, lehetőleg részletesen, ismertetem. Az elérhető színek és színárnyalatok szemléltetésére színes kelmemintalapokat is készítettem.

Tekintettel a nem ritkán előforduló, inkább tapasztalatlanságból, mint vigyázatlanságból eredő szerencsétlenségekre, szükségesnek véltem a tanuló figyelmét a szerves kísérletezéssel járó veszélyekre és a veszélyek elkerülése céljából követendő szabályokra felhívni és nem tartottam fölöslegesnek a szerves chemiai laboratórium berendezéséről, felszereléséről, a használatosabb készülékekről — magyarázó rajzok kapcsán — tájékoztatást nyújtani. Midőn a dolgozásnál követendő tisztaság, valamint a gazdaságos dolgozás fontosságát s az anyaggazdálkodás káros következményeit hangoztatom, talán szintén nem végeztem fölösleges munkát.

A kísérleti eljárásokat (desztillálást, kristályosítást, stb.) s a kivitelihez szükséges készülékek összeállítását, mindig annak a készítménynek előállítása után ismertetem, a melynél legelőször fordul elő. Igyekeztem az eljárásokat úgy írni le, hogy a kezdő is jól eligazodhassék, mit egyébként a szöveg közötti rajzok is megkönnyíthetnek. Egyes chemiai rendszerekre (izomeria, polimeria, stereomeria, homológia stb.) vonatkozó fogalmakat, melyeket tapasztalás szerint a tanuló az előadások után alig jegyez meg, s melyek a legtöbb tankönyvben nincsenek a kellő

szabatossággal kidomborítva, melyeknek tudása azonban a chemiai gondolkozást nagyon elősegíti, jegyzet alatt, lehető szabatos és világos definíciókba foglaltam.

A tárgyat a bevált és a legtöbb organikus vegyész által elfogadott rendszer szerint, t. i. aliphás és aromás vegyületekre osztottam be és utóbbiaknak alcsoportja gyanánt tárgyalom a heterocziklusos szénvegyületeket is. Utóbbiakat — miként néhány tankönyvben találjuk — nem tettem közvetlenül az aliphás vegyületek után, mert ez a beosztás a tanulót csak zavarja s az az ok, hogy átmenetül szolgálnak az aromás vegyületekhez, tudományosan nem igazolható.

Ezek azon főbb irányelvek, a melyeket munkám megírásánál követtem. Tisztelt szaktársaim bírálata döntheti el, hogy munkám a vele szemben támasztható követelményeket kielégítheti-e. Feladatomban nem volt könnyű és könnyvem fogyatékoságait mentheti, hogy ez az első, magyar nyelven megjelenő munka, mely a szénvegyületekkel kiválóan gyakorlati tekintetben foglalkozik, tehát úttörő kísérlet magyar chemiai szakirodalmunk terén és megírásakor nemcsak a tárgy czélszerű kiválogatása és összeállítása, hanem maga a megírás módja, a nyelvezet magyarossága, helyes magyar mesterszavak alkalmazása, gyakran létesítése is, rendkívüli nehézségeket okozott. Szívesen elismerem, hogy nagy segítségemre volt dr. Illosvay Lajos professzor, a „Magyar Chemiai Folyóirat“ szerkesztője, ki fáradságot nem kímélve, a munkám kéziratát a legnagyobb gondal átolvasta, a magyaros stílusra és a helyes magyar mesterszavaknak helyes alkalmazására nézve megbecsülhetetlen észrevételeit velem közölte. Fogadja jóindulatú támogatásáért őszinte köszönetemet. Segítségemre voltak továbbá: dr. Witt O. N. titkos kormánytanácsos berlini, dr. Erdmann H. berlini, dr. Junghahn A. berlini, dr. Gattermann L. freiburgi és dr. Meyer H. prágai professzor urak, a kik egyes készítmények előállítására vonatkozó becses adatokat, valamint rajzokat bocsátottak rendelkezésemre, és meg kell említenem, hogy Calle u. Co. biebrichi festékgyár r.-t. színes kelmemintákat, a *Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf G. m. b. H.*, valamint dr. Göckel H. chemiai eszközöket készítő intézet Berlinben, rajzokat és metszeteket engedtek át közlésre. Mindnyájuk iránt itt nyilvánítom ki hálás köszönetemet.

Azoknak a tisztelt szaktársaimnak pedig, a kik munkámnak hibáira és hiányaira lesznek szívesek figyelmeztetni, előre is köszönetet mondok, remélve, hogy azokat, esetleges új kiadás alkalmával, kiküszöbölhetem.

Budapesten, 1909 november havában.

Dr. Bartal Aurél.

TARTALOM.

Előszó.

	Oldal
Bevezetés	1
I. Tudnivalók a kísérletező személyes biztonsága érdekében	1
II. A szerves-chemiai dolgozashoz szükséges készülékek, edények és egyéb segédeszközök	7
III. A szénvegyületek felosztása	22
Aliphás vegyületek. (Methán-származékok.)	24
1. <i>Alkohol tisztítása és víztelenítése.</i>	
<i>Példa:</i> Tiszta aethylalkohol előállítása 98 ⁰ / ₀ -os alkoholból	24
Lepárolás. (Desztillálás.)	28
2. <i>Az alkoholos hydroxylgyöknek helyettesítése halogénnel.</i>	
<i>Példa:</i> Aethyljodid aethylalkoholból	30
Szakgatott lepárolás (frakciós desztilláció) és a forráspont meghatározása	34
3. <i>Aliphás telített szénhidrogén trihaloid-vegyületének előállítása.</i>	
<i>Példa:</i> Chloroform (trichlórmetán) alkoholból és chlórmetészből	37
Folyadékkeverékek szétválasztása; leszívás	40
A higanyos hőmérő ellenőrzése	41
4. <i>Aliphás telített szénhidrogén perhaloid-vegyületének előállítása.</i>	
<i>Példa:</i> Tetrabrommethán (perbrommethán, széntetrabromid)	42
Kristályosítás kicsapással	47
Az olvadáspont meghatározása	48
5. <i>Tömény carbónsav előállítása.</i>	
<i>Példa:</i> Tiszta hangyasav a kereskedelmi savból	50
Kristályosítás: A feloldás és az oldószerek	56
6. <i>A carboxyl-csoport reakciója: a hydroxylgyök helyettesítése halogénnel.</i>	
<i>Példa:</i> Acetylchlorid eczetsavból és phosphorrichloridból	61
Kristályosítás (folytatás): Az oldat megszűrése	64
A kristályosító edény megválasztása	66
7. <i>A carboxyl-csoport reakciója: a hidrogén helyettesítése alkoholgyökkel; észter (összetett ether) képződése.</i>	
<i>Példa:</i> Eczetsavas aethyl (aethylacetát, eczetether) eczetsavból és aethylalkoholból	66
Kristályosítás (folytatás): Kikristályosítás lehűtéssel	69
Kikristályosítás elpárologtatással	69
Kikristályosítás kicsapással	70
A kristályoknak az anyalúgtól való elválasztása és megszáritása	70

8. A <i>carboxyl</i> -csoport reakciója: a <i>hydroxylgyök</i> helyettesítése amidógyökkel; <i>savgyökamid</i> előállítása.	
<i>Példa</i> : Acetamid ammóniumacetátból	71
Kristályosítás (vége): Összetett vegyületek az oldószerrel	74
Az anyalúg feldolgozása	74
Többszöri átkristályosítás és szakgatott (frakciós) kristályosítás	75
A kristályok tisztaságának és azonosságának megállapítása	76
9. A <i>sav alkylrészenek</i> reakciója: a <i>hidrogén</i> helyettesítése halogénnel.	
<i>Példa</i> : Monochlórecetsav eczetsavból és chlórból	77
Hevítés nyomás alatt	81
10. <i>Elsőrendű aliphás amin</i> előállítása <i>savgyökamid</i> ből.	
<i>Példa</i> : Methylamin acetamidból	84
Hevítés nyomás alatt (folytatás)	89
Desztillálás vízgőzzel	89
11. <i>Elsőrendű alkohol oxidálása aldehyddé.</i>	
<i>Példa</i> : Acetaldehyd aethylalkoholból	92
A faj súly meghatározása	97
12. <i>Másodrendű alkohol oxidációs származékának</i> előállítása.	
<i>Példa</i> : Diaethylketon propionylchloridból, vaschloriddal	99
Szárítás: I. Szilárd készítmények szárítása	103
13. <i>Harmadrendű alkohol</i> előállítása <i>elsőrendű alkohol</i> ből.	
<i>Példa</i> : Harmadrendű butylalkohol (trimethylcarbinol) kereskedelmi izobutylalkoholból	107
Szárítás: II. Cseppfolyós készítmények szárítása	110
14. <i>Malónsavéther-szintézis; valamely savból, nagyobb molekulású, homológ sav</i> előállítása.	
<i>Példa</i> : Normális vajsav eczetsavból	111
Szűrés	116
15. A <i>carbonylgyök</i> (=CO) <i>vegyületeinek</i> előállítása.	
I. <i>példa</i> : Carbamid előállítása ammóniumcyanátból, Wöhler eljárása szerint	117
II. <i>példa</i> : Carbonylchlorid (phosgén) előállítása tetrachlórmetánból	119
Hűtés és hűtőkeverékek; készülékek, gázok és alacsony forráspontú folyadékok megsűritésére és eltartására	123
Aromás vegyületek. (Benzólszármazékok.)	128
I. Carbocziklusos vegyületek	134
1. <i>Aromás szénhidrogén nitróvegyületének</i> előállítása.	
<i>Példa</i> : Nitróbenzól benzólból	134
2. <i>Nitróvegyület redukálása aminná.</i>	
<i>Példa</i> : Anilin (amidóbenzól) nitróbenzólból	137
3. <i>Nitróvegyület redukálása azoxy-, azó- és hydroazóvegyületté.</i>	
<i>Példa</i> : Azoxy-, azó- és hydrazóbenzól nitróbenzólból	145
4. <i>Nitróvegyület redukálása hydroxylaminvegyületté.</i>	
<i>Példa</i> : Phenylhydroxylamin nitróbenzólból	152
5. <i>Aromás amin diazotálása: I. az NH₂-gyök helyettesítése hidrogénnel.</i>	
<i>Példa</i> : Benzól anilinból	155
A diazotálás gyakorlati kivitele	157
A diazóvegyületek szerkezetéről	160
A stereochemiai elmélet	161

6. Aromás amin diazotálása: II. „NH ₂ “-gyök helyettesítése hydroxyl-gyökkel.	
Példa: Phenól anilinból	164
7. Aromás amin diazotálása: III. Az „NH ₂ “-gyök helyettesítése halogénnel, a halogén rézsójának segítségével. (Sandmeyer-féle reakció.)	
Példa: Brómbenzól anilinból	169
8. Diazóvegyület redukálása hydrazinná Fischer E. eljárása szerint.	
Példa: Phenylhydrazin anilinból	172
Vákuumdesztilláció (desztillálás ritkított levegőjű térben)	177
Vákuumdesztilláció 0·5–0·15 mm nyomás alatt	182
9. Aromás aminból amidósulfosav.	
Példa: Sulfanilsav anilinból és kénsavból	185
Derítés, szintelenítés	187
10. Azófesték előállítása diazóvegyületből és aminből.	
Példa: Helianthin sulfanilsavból és dimethylanilinból	188
Az azófestékek elmélete	193
Szűrés szűrővásznon keresztül	195
11. Diazóamidóvegyület előállítása.	
Példa: Diazóamidóbenzól diazóbenzólchloridból és anilinból	196
12. Amin oxidálása chinónná.	
Példa: Chinón (benzólchinón) anilinból	197
13. Chinón redukálása hydrochinonná.	
Példa: Hydrochinon (p-dioxibenzol) chinonból	201
Szublimálás (szállasztás)	202
14. Phenól nitrálása.	
Példa: Trinitróphenól (pikrinsav) phenólsulfosavból	204
15. Fittig-féle aromás szénhidrogén-szintézis.	
Példa: Aethylbenzól brómbenzólból és aethylbromidból	207
16. Aromás szénhidrogénből sulfosav.	
Példa: Benzólmonosulfosav (illetőleg benzólmonosulfosavas nátrium) egyzóból és kénsavból	211
17. Aromás aldehd egyidejű redukálása és oxidálása.	
Példa: Benzylalkohol és benzoésav benzaldehdből	215
18. Aromás savgyökchlorid előállítása aromás carbónsavból és phosphorpentachloridból.	
Példa: Benzoylchlorid benzoésavból	217
19. Friedel-Craft-féle ketónszintézis.	
Példa: Benzóphenón (diphenylketón) benzólból és benzoylchloridból, aluminiumchlorid közvetítésével	219
Vízől mentes aluminiumchlorid előállítása	225
20. Perkin-féle fahéjsav-szintézis.	
Példa: Fahéjsav benzaldehdből és eczetsavból	226
21. Kétbázisú aromás savanhydrid előállítása.	
Példa: Phtálsavanhydrid naphtalinból és kénsavból merkurisulfát közvetítésével	229
22. Naphtalinszármazékok előállítása.	
I. példa: β -naphtalinsulfosavas nátrium naphtalinból és kénsavból	232
II. példa: β -naphtól β -naphtalinsulfosavas nátriumból és nátriumhydroxidből	235

23. Kolbe-féle oxisav-szintézis.	
Példa: Salicylsav (o-oxibenzoésav) phenólnátriumból és széndioxidból	239
24. Fischer O.-féle malachitzöld-szintézis.	
Példa: Malachitzöld benzaldehydből és dimethylanilinből	246
A triphenylmethán-festékek rendszere és elmélete	249
Ólomperoxid-paszta készítése és PbO-tartalmának meghatározása	252
25. A Michler-féle ketón reakciója amminnal; egy, a fuchsin csoportjába tartozó festék előállítása.	
Példa: Kristályibolya. (Hexamethyl-triamidó-triphenyl-chlórmetán)	253
Phosphoroxichlorid előállítása	258
26. Phtaleinfestékek (eosin-csoportba tartozó festékek) előállítása phtalsavanhydridből és phenólból.	
I. példa: Phenólphtalein phtalsavanhydridből és benzólphenólból	258
II. példa: Fluorescein (resorcinphtalein) phtalsavanhydridből és resorcinből	262
III. példa: Eosin fluoresceinből és brómból	263
27. Antrachinon-származékok előállítása.	
I. példa: β_1 -monoxiantrachinon, antrachinon- β_1 -monosulfósavból	265
II. példa: Chinizarin (α_1 - α_2 -dioxiantrachinon) phtalsavanhydridből és hydrochinonból	266
III. példa: Alizárin (α_1 - β_1 -dioxiantrachinon) antrachinon- β_1 -monosulfósavból	268
28. Graebe és Liebermann-féle anthraczénszintézis. (Czinkporral végzett desztilláció.)	
Anthraczén előállítása alizarinból, vagy chinizarinból	271
Történet	274
29. A „Badische Anilin- und Sodafabrik“ indigó-szintézise.	
Indigókék phtalsavanhydridből	274
Történet	279
30. Friedländer P. thióindigóvörös-szintézise.	
Thióindigóvörös	280
31. A festékek gyakorlati alkalmazása; festési eljárások és a festés valódiságának vizsgálata.	
I. Festés	285
1. Közvetetlen festés	288
2. Páczok segítségével való festés	290
3. Előidéző festés	292
II. A festés valódiságának vizsgálata	294
32. Illatanyagok előállítása.	
1. Cziklusos terpénszénhidrogén előállítása (Dipentén)	299
2. Cziklusos ketón előállítása (Jonón)	304
3. Cziklusos aldehyd előállítása (Heliotropin)	308
4. Nitrogéntartalmú aromás illatanyag előállítása	310

II. Heterocziklusos vegyületek.









1. *Öttagú heterocziklusos vegyület előállítása.*
Példa: Thiophén borostyánkősavas nátronból és phosphortrisulfidból ... 312
2. *Kén- és nitrogéntartalmú heterocziklusos vegyület előállítása.*
Példa: Caro methylenkék-szintézise ... 315
3. *A pyridin csoportjába tartozó heterocziklusos vegyület előállítása.*
Példa: Skraup chinolin-szintézise ... 319
4. *Homológ chinolin előállítása.*
Példa: Chinaldin anilinchlorhydráttól és paraldehydből ... 323
5. *Chinaldin-származék előállítása.*
Példa: Chinolinsárga chinaldinból és phtálsavanhydridből ... 324
6. *Azin-festék előállítása.*
Példa: Safranin aminoazótoluolból és anilimból ... 326

Rajzok.




1. Csapos csőrendszer (Bartal szerint) gázelosztásra és szakgatott lepárlásra ... 5
2. Dessau lámpák ... 8
3. Erdmann-féle forraló ... 8
4. Nagy gázforraló ... 9
5. Gázkályha nagyobb folyadékmennyiségek gyors felhevítésére ... 9
6. Csészealakú vízfürdő ... 10
7. Vízartóval kapcsolatos vízfürdő ... 10
8. Levegőfürdő (Junghahn szerint) ... 10
9. Frakcionáló lombikok és golyócsó-toldalékok ... 11
10. Liebig-féle hűtő, kígyócsöves hűtő, visszacsepegtető hűtő ... 12
11. Nyeles porcellánszerpenyő ... 13
12. Választó (rázással) oldó tölcser ... 13
13. Lapos fenekű porcellánszűrő vákuumban való szűréshez ... 13
14. Vákuumszívó-palack porcellánszűrővel ... 13
15. Készülék kis folyadékmennyiségek szűréséhez (Erdmann szerint) ... 14
16. Vákuumszikkátor. (Szárító.) ... 14
17. Kristályosító csészék üvegből ... 14
18. Egyszerű szállasztó (szublimáló) készülék ... 14
19. Hosszúnyakú gömbölyű lombik az olvadáspont meghatározásához ... 14
20. Tégelyek kvarcból ... 15
21. Kígyócsó rézből túlhevített vízgőz előállítására ... 16
22. Vízurbinák ... 17
23. Szárnélküli tölcser, ránczos szűrőpapirossal ... 21
24. Desztilláló készülék Liebig-féle hűtővel ... 28
25. Desztilláló készülékek kígyós hűtővel ... 28
26. Desztilláló készülék nagyobb mennyiségű folyadéknak megszakítás nélküli lepárlása ... 29
27. Frakcionáló lombik hőmérővel és csőmeghosszabbítással ... 35
28. Készülék frakciós lepárláshoz ... 36
29. Frakcionáló toldalékkal és hőmérővel felszerelt lombik ... 36
30. Kahlbaum-féle csőtoldalék ... 37
31. Pawlowsky-féle készülék a forráspont meghatározására ... 37
32. Egyszerű készülék folyadékkeverékek szétválasztására ... 41
33. A 32-ik rajzban bemutatott készülék kezelése ... 41
34. Készülék olvadáspontmeghatározáshoz ... 48
35. Olvadáspontmeghatározásra szolgáló hajszálcsovecske készítési módja ... 49
36. a) A kész hajszálcsovecske természetes nagyságban ... 49
36. b) Hajszálcsovecske felszerelt hőmérő megerősítése a lombikban ... 49
37. Rövidszárú tölcser oldatok megszűréséhez ... 65
38. Bombacső használatra készen ... 81

	Oldal
39. Beforrasztott bombacső vége természetes nagyságban	82
40. Egyszerű kemencze bombacsövek hevítésére	82
41. Bombakemencze (Junghahn szerint)	83
42. Petroleummal fűthető bombakemencze Volhard szerint	83
43. Bombacső Volhard szerint	89
44. Használatos autokláv nyomás alatt való hevítésre	90
45. Készülék vízgőzzel való desztillálásra	91
46. Ostwald-féle pyknométer	97
47. Az Ostwald-féle pyknométer megtöltése	97
48. Hydrostatikai mérleg a fajsúly meghatározására	98
49. A súlyok felakasztása és az eredmény leolvadása	98
50. Ostwald-féle pyknométer nagyon kis mennyiségekhez	99
51. Brühl-féle pyknométer	99
52. Egyszerű szárítószekrény	104
53. Vízgőzzel fűtött szárítószekrény (Gerlach szerint)	105
54. Mosópalaczkok	107
55. Tölcsér Witt-féle porcellánszűrőlemezzel	116
56. Pukall-féle készülék szűréshez	117
57. Készülék carbonylchlorid előállításához	119
58. Palaczk cseppfolyós gázok eltartására (Bartal szerint)	120
59. Szénsavas bomba szilárd széndioxid létesítésére	124
60. Hengerüveg, melyből az 58-ik rajzban feltüntetett palaczk készül	125
61. Csapos palaczk cseppfolyósított gázok használatára (Bartal szerint)	125
62. Készülék gázok cseppfolyósítására (Bartal szerint)	126
63. Weinhold-féle edény cseppfolyós levegővel való hűtéshez	126
64. Egyszerű készülék vákuumdesztilláláshoz	178
65. Használatos vákuumdesztilláló készülék manométerrel és vízvezetéki szivattyúval összekötve	179
66. Biztosító cső, hőmérővel, vákuumdesztilláláshoz	180
67. Lombik gőzvezető csővel, vákuumdesztilláláshoz	180
68. Gyűjtőkészülék frakciós vákuumdesztillálásához	180
69. Vízvezetéki szivattyúk üvegből	181
70. Vízvezetéki szivattyú óramanométerrel	181
71. Készülék vákuumdesztilláláshoz 0·2—0·15 mm. nyomás alatt	183
72. Szublimáló készülék	203
73. Vákuumszublimáló készülék	204




I.

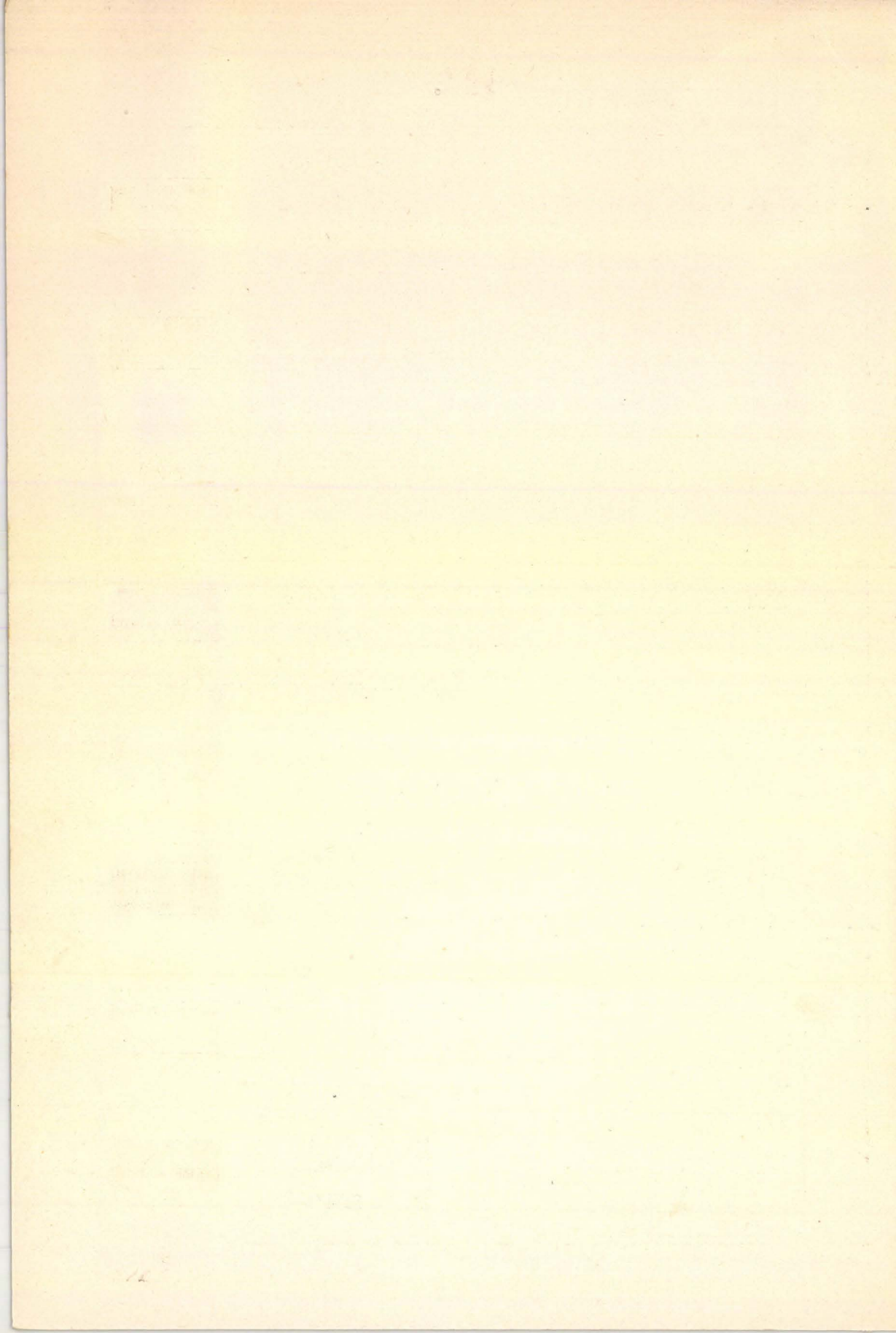
I. Közvetlen festés	1. Helianthin (188. old.)	1·5 ⁰ / ₀ -os festés gyapjúra	
	2. Biebrichi skarlát (195. old.)	2 ⁰ / ₀ -os festés gyapjúra	
	3. Fuchsin (288. old.)	2 ⁰ / ₀ -os festés gyapjúra	
	4. Malachitzöld (289. old.)	3 ⁰ / ₀ -os festés gyapjúra	
	5. Pikrinsav (289. old.)	5 ⁰ / ₀ -os festés gyapjúra	
	6. Rhodamin (261. old.)	0·5 ⁰ / ₀ -os festés gyapjúra	
	7. Eosin (263. old.)	0·5 ⁰ / ₀ -os festés gyapjúra	
	8. Chinolinsárga S. (324. old.)	0·5 ⁰ / ₀ -os festés gyapjúra	

II.

I. Közvetlen festés	9. Kongóvörös (289. old.)	5 ⁰ / ₀ -os festés gyapotra 
	10. Kénfekete (289. old.)	10 ⁰ / ₀ -os festés gyapotra 
II. Páczok segítségével való festés	11. Alizarin (290. old.)	5 ⁰ / ₀ -os festés Al-pázczal, gyapjúra 
	12. Alizarinfekete (291. old.)	5 ⁰ / ₀ -os festés Cr-pázczal, gyapjúra 
	13. Alizarinvörös (292. old.)	10 ⁰ / ₀ -os festés (pasztával) gyapjúra, után páczolva 
	14. Purpurin (271. old.)	1 ⁰ / ₀ -os festés Al-pázczal, gyapotra 
	15. Kristályibolya (291. old.)	1 ⁰ / ₀ -os festés tannin-pázczal, gyapotra 
	16. Methylenkék (292. old.)	2 ⁰ / ₀ -os festés tannin-pázczal, gyapotra 

III.

III. Előidézett festés	II. Páczok segítésével való festés	17. Safranin (292. old.)	2 ^o / _o -os festés tannin-páczczal, gyapotra	
	18. Indigókék (293. old.)	csávafestés gyapjúra		
	19. Indigókék (293. old.)	csávafestés gyapotra		
	20. Thióindigóvörös (280. old.)	csávafestés gyapjúra		
	21. Thióindigóvörös (280. old.)	csávafestés gyapotra		
	22. Thióindigóskarlát (284. old.)	csávafestés gyapjúra		
	23. Thióindigóskarlát (284. old.)	csávafestés gyapotra		
	24. Anilinfekete (294. old.)	előidézés, anilin oxidálása útján, gyapoton		



Az azófestékek legnagyobb része (a helianthin is) olyan szubstantív festék, mely a gyapotot csak pácok segítségével festi; kivétel a kongó-vörös (szerkezeti képlete a 191-ik oldalon) és az ennek csoportjába tartozó festékek (például chrysamín), melyek a gyapotot közvetlenül, pácok nélkül festik.

3. Kísérlet. Vörös por alakjában kapható kongóvörösből tömény vizes oldatot készítünk, kevés szódát és kristályos nátriumsulfátot teszünk hozzá, gyapotfonalat, vagy közönséges vegytiszta gyapotot áztatunk bele és az oldatot forraljuk. A festék a gyapoton gyorsan rögzítődik és ha elegendő gyapotot áztattunk be, az oldat lassanként egészen elszíntelenedik. Ezután a pirosra festett gyapotról az oldatot leöntjük, hideg vízzel többször kimossuk és szellős helyen, szobahőmérsékleten megszáritjuk. A festés eléggé állja a savat. Ha a festett gyapotot híg savba mártjuk, kék lesz, de vörös színe azonnal visszatér, mihelyt szódával és szappannal mossuk.

Az azófestékek elmélete.

Bizonyos testeknek az a tulajdonságuk, hogy a fehér fénynek csak egyes részeit verik vissza, illetőleg bocsátják keresztül, míg a többit elnyelik. Az ilyen testeket színeseknek nevezzük. A szín lehet a testeknek elemi sajátága (például az arany sárga színe), de lehet az atóмок különleges molekuláris csoportosulásának, a belső vegyi szerkezetnek következménye is. Nyilvánvalóan ez utóbbi eset forog fenn olyan színes vegyületeknél, a melyeknek alkotóelemei maguk színtelenek, mint a milyenek a színes szénvegyületek is. A színes vegyületek azonban, még korántsem mindig festékek is egyúttal. Festékeknek ugyanis csak olyan testeket nevezünk, a melyek, a mellett, hogy maguk színesek, még „színező“ tulajdonságúak is. A „színező“ tulajdonságon a színes vegyületeknek az állati és növényi rostokhoz való, különös affinitását értjük, mely úgy nyilvánul, hogy a színező vegyület oldatába mártott rost, például selyemfonál, lassanként megszínesedik, miközben az oldat fokozatosan elszíntelenedik, vagyis a rost, úgyszólván, a színező vegyületet az oldatból ki- és magába szívja, azaz megfestődik. (Lásd fenn a 3-ik kísérletet.)

Ahoz hogy valamely vegyületnek az itt említett tulajdonsága legyen, vagyis, hogy fessen, Witt O. N. szerint szükséges, hogy legalább egy „chromophor“-gyököt és legalább egy „auxochromo“-, vagy „sóképző“-gyököt* tartalmazzon. Az olyan testet, mely csak chromophorgyököt tartalmaz, „chromogén“-nek nevezzük; ezek a színes testek, melyek

* Chromophor gyökök: $-N=N-$, $C=O$, $C=N-$, NO_2 , stb.

Auxochromo-gyökök: NH_2 , (OH) , stb.

Sóképző-gyökök: SO_3H , CO_2H , stb.

azonban még nem festékek. *Csak ha a színes chromogénbe auxochromo-, illetőleg sóképző gyökök helyettesíthetők, létesül a tulajdonképeni festék.*

Maguk az azóvegyületek ilyen színes chromogének, melyeknek mindeikében chromophoryök, az $-N=N-$ atomcsoport van jelen; ezek bár színes vegyületek, de még nem festékek. Festékekké lesznek azonban, mihelyst molekulájokban a phenylgyökök hidrogénjeinek helyét auxochromo- illetőleg sóképző gyökök foglalják el. (Vesd össze a 150-ik oldalon mondottakkal.) Így például az azóbenzól ($C_6H_5-N=N-C_6H_5$) egy chromogén, az amidoazóbenzól, oxiazóbenzól stb. festék.

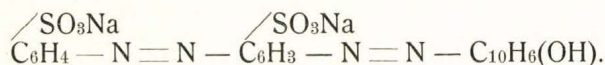
Az auxochromo- és sóképző gyökök festéklétesítő sajátsága azon alapszik, hogy jelenlétük a vegyületnek savanyú, vagy lúgos jelleget kölcsönöz. Minthogy pedig az újabb tapasztalatok szerint, a festék és a rost közötti affinitás nagy valószínűség szerint sóképződésre vezethető vissza, melynél a rost majd a sav, majd a bázis szerepét játsza, ezen „só” létesüléséhez szükséges, hogy a festék is savanyú, illetőleg lúgos kémhatású legyen.

A festékek vegyi szerkezetétől függ a színek különfélesége és ugyanazon színek árnyalata. A legegyszerűbb azófestékek, mint általában az egyszerű szerkezetű festékek, rendszerint sárgák. Ha az auxochromo-, vagy sóképző gyökök számát növeljük, valamint akkor is, ha a molekulában a szénatómok száma gyarapszik, fokozatosan sötétebb színek és színárnyalatok létesülnek. Legtöbb esetben a szín, vörösen keresztül ibolyába, kékbe, végül zöldbe, máskor ugyancsak vörösen, vagy narancs-sárgán keresztül barnába, illetőleg feketébe megy át. Azok a vegyületek, a melyekben a benzólglyökön kívül, magasabb molekulásúlyú szénhidrogének nincsenek, rendszerint sárga, narancssárga, narancsvörös, vagy barna színűek; vörös, ibolya, kék és fekete festékek létesítéséhez, a molekulában naphtalinyök, vagy gyökök jelenléte szükséges, stb.

Az auxochromo- és sóképző gyökökön kívül, a chromophor-gyökök száma is hatással van a színárnyalatra. Két vagy több chromophor-gyök jelenléte gyakran sötétebb, kék, ibolya színeket, máskor világos, de élénkebb (tűzvörös) színeket eredményez, mint egy chromophor-gyök. Néha ugyanazon összetételű festékeknél, a chromophor-gyököknek egymáshoz viszonyított helyzete (ortó-, meta-, para-helyzete) magában véve, más és más színeket idéz elő.

Minthogy az azófestékek előállításánál lehetséges kombinációk száma, a mint azt a 191-ik oldalon kifejtettem, felette nagy, s minthogy ezen kombinációk a helyettesített chromophor-, auxochromo- és sóképző gyökök összetételbeli és számbeli különbözőségén alapszanak, a létesíthető színek félesége is nagyon sok, úgy hogy az azófestékek között úgy-szólván minden szín és színárnyalat föllelhető.

Az azófestékek, a néhány egészen egyszerű, mint amidoazobenzólt, oxiazobenzólt, stb. nem tekintve, többé-kevésbé bonyolult szerkezetűek, mely bonyolultság a molekula nagybodásával növekszik. A molekula nagybodítása pedig, éppen az azófestékeknel, nemcsak elméletileg, de gyakorlatilag is elég könnyen és tág határok között végezhető. Ez főleg úgy történik, hogy több chromophor-gyököt (mely az azófestékeknel — N = N —) viszünk be a molekulába; az így létesített festékeket dizazó-, trizazó-, tetrazó-, stb. festékeknek nevezzük. A dizazófestékeket rendszerint úgy állítjuk elő, hogy amidoazóvegyületeket, tehát olyan vegyületeket, melyek már egy azógyököt tartalmaznak, diazotálunk és azután aminnal, vagy phenóllal kondenzáljuk. A dizazóvegyületekből hasonló módon trizazóvegyületek, ezekből pedig tetrazóvegyületek létesíthetők. Így például a „biebrichi skarlát“, mely dizazófesték, előáll, ha amidoazobenzólsulfósavat diazotálunk és ezt β -naphtóllal kondenzáljuk; szerkezeti képlete:



A kongóvörös, melynek szerkezeti képlete a 191. oldalon látható, szintén ilyen diazófesték.

Szürés szűrővászon keresztül. Nem túlságosan apró szemű csapadékokat — mint a milyenek rendszerint a festékek is — gyorsabban és kényelmesebben szűrhetünk meg, ha papiros helyett szűrővásznat használunk. E célra kb: 5. cm. széles és 1 cm. vastag gyalult fenyőfalécből négyzetes keretet csináltatunk; a keret belső oldalainak hossza kb 25 cm. lehet. Két-két oldal metszéspontján, egy-egy olyan hosszú szegetet verünk be, hogy az a fából még 1 cm.-nyire kiálljon. E keret négy szegére, előzőleg jól megnedvesített, négyszegletes, nem szárazó lenvászonkendőt (régi vászonzebkendő különösen alkalmas) akasztunk oly módon, hogy középe felé csekély mélyedése legyen. A keretet megfelelő nagy porcelláncsészére helyezzük és a csapadékot tartalmazó oldatot ráöntjük, mely rendszerint gyorsan átfolyik. Miután a csapadékot szokott módon kimostuk a kendő egyik felét a szemközti félre fektetjük, azután, hogy a csapadék ki ne nyomulhasson, a két egymásra fektetett szél egyenletesen összehajtogatjuk és most össze-csavarással a még visszamaradt folyadékot kiszorítjuk. Ha a csapadékot még jobban meg akarjuk szárítani, az összezsavart kendőt, a csapadékot tartalmazó rész fölött, zsinórral szorosan átkötjük és sajtó alá helyezve, óvatosan kiszajtoljuk. Tulságos erős sajtólástól tartózkodnunk kell, mert e közben, főleg a többször használt vászon, könnyen elrepedhet. Kis centrifugálkészülék is alkalmas arra, hogy a csapadékot elég jól megszársítsuk.

11. Diazóamidóvegyület előállítása.

Példa: Diazóamidóbenzól diazobenzólchloridból és anilinból.

Képlete: $C_6H_5 - N = N - NH \cdot C_6H_5$

Előállítás.

32 g. anilinchlorhidrátot, melyet egyenértékű anilinból és sósavból állítottunk elő, fél liter vízben, főzőpohárban, feloldunk, jég közé állítva, 0°-ra lehűtjük és keverés közben, 25 g. nátriumnitritből és fél liter vízből készült oldatból, 350 cm³-t csurgatunk hozzá. Fél óra múlva, a kiválatott kristályokat vákuumszűrőn leszűrjük, hideg vízzel többször megmossuk, agyagtányérra felkenve, lehetőleg megszáritjuk és kevés ligroinból átkristályosítjuk. A termelési hányad 90⁰/_o.

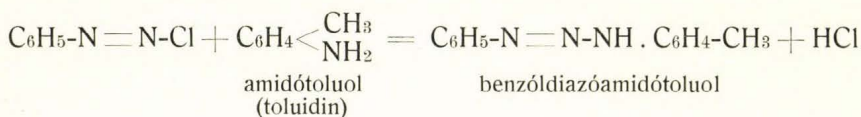
Vegyfolyamat.

Diazóamidóvegyületek diazóvegyületeknek szabad aminokkal való kondenzálása útján létesülnek. Az előállítási példánál, a reakció első szakaszában a sósavas anilinból, nátriumnitrit hatására, diazobenzólchlorid keletkezik, melynek egy molekulája, ugyancsak egy molekula el nem bontott anilinnal diazóamidóbenzollá egyesül:



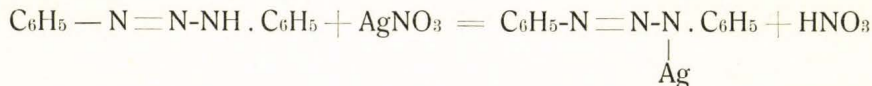
A nátriumnitrit fölöslege arra való, hogy a fölszabaduló sósavat lekösse.

Előállíthatni vegyes diazóamidóvegyületeket is, ha a diazóvegyületet, más szénhidrogéngyököket tartalmazó aminokkal kondenzáljuk, például:



A vegyület azonosságának megállapítása és jellemző reakciói.

A diazóamidóbenzól, ligroinból aranysárga, vagy barnásárga lemezekben kristályosodik, melyek 96—98°-on olvadnak, erősebb, gyors hevítésnél pedig robbannak. A diazóamidóbenzól vízben és híg savakban oldhatatlan, hideg alkoholban nehezen, melegben könnyebben, étherben, ligroinban, benzólban könnyen oldódik. Az amidgyök hidrogénje fémmel, nevezetesen ezüsttel helyettesíthető:

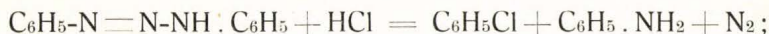


Kísérlet. 1 g. diazóamidóbenzolt 10 cm³ abszolút alkoholban feloldunk és alkolos ezüstnitrátoldatot öntünk hozzá: az ezüstsó csapadék alakjában leválik és ligroinból vörössárga fűkben kristályosítható.

A diazóamidóvegyületek nagyon reakcióképes testek; ha hidrolizáljuk őket phenóltra és aminra bomlanak és nitrogén szabadul fel:



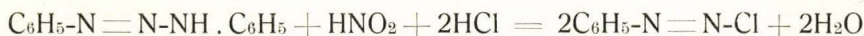
cuprochloriddal és sósavval hevítve, a S a n d m e y e r-féle reakciót (158-ik oldal) adják:



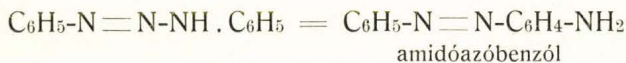
zinkporral és eczetsavval redukálva, hidrazint létesítenek:



salétromossavval két molekula diazóvegyület keletkezik:



Ha diazóamidóvegyületet sósavas amin jelenlétében, valamely aminnal melegítünk, amidóazóvegyület létesül, diazóamidóbenzólból tehát amidóazóbenzól (lásd az előbbi készítmény is):



12. Amin oxidálása chinonná.

Példa: Chinon (benzólchinon) anilimból.

Képlete: C₆H₄O₂

Előállítás.

Háromliteres, vastagfalú főzőpohárban 60 g. anilint 1300 cm³ vízből és 270 cm³ tömény kénsavból készített elegyben oldunk fel. A főzőpoharat apróra tört jég közé állítva, a keveréket 5⁰-ra lehűtjük, azután, folytonos keverés közben, csapos tölcserből, 60 g. káliumbichromátból és 150 cm³ vízből készített oldatot csurgatunk hozzá olyan lassan, hogy az egész oldat hozzáadása másfél óráig tartson. Ha e közben a reakcióelegy hőmérséklete — melyet beállított hőmérővel ellenőrzünk — 10⁰ fölé emelkednék, a chromátoldat hozzáöntését rövid időre beszüntetjük és a főzőpohárba néhány darabka jeget dobunk.

Az oldatnak kényelmes és megszakítás nélküli keverésére czélszerűen vízvezetéki turbinával hajtott, Witt-féle keverőt alkalmazunk, olyan összállításban, mint ez a 22-ik rajzban látható; a keverőnek majdnem a főzőpohár fenekéig kell leérnie.

A chromátoldat hozzácsurgatása után a reakcióelegyet hűvös he-

lyen, éjjen át állni hagyjuk és másnap reggel, újlagos hűtés és keverés közben, 120 g. káliumbichromátból és 300 cm³ vízből készített oldatot csurgatunk hozzá. Ezután az oldatot ismét néhány óráig állni hagyjuk, miközben annak kékesfekete színe barnába megy át, azután két egyenlő részre osztjuk, az egyiket a következő készítmény (hydrochinon) részére félretesszük, a másikat pedig következő módon dolgozzuk fel:

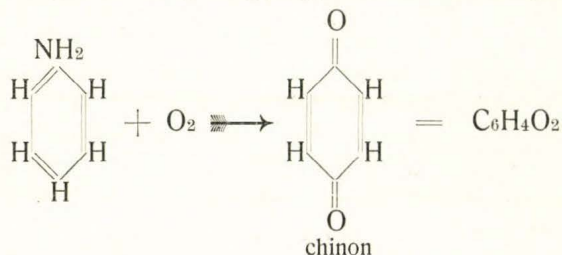
Az oldatot elég nagy választótölcsérbe (12-ik rajz) öntjük és négy-szer egymásután, egy-egy fél liter étherrel, óvatos rázogatóssal kilúgozzuk. Erős összerázást kerülnünk kell, mert a folyadékban lebegő szilárd részecskék könnyen emulziót létesítenek, melyből az étheres réteg csak nagyon lassan és tökéletlenül válik külön. Ha ez bekövetkezett, az étheres oldathoz néhány csepp alkoholt cseppentünk és az alsó, vizes folyadékréteget leeresztjük. Az étheres oldatokat szűrőpapiroson keresztül megsűrjük, egyesítjük és az éthert vízfürdőn melegített és Liebig-féle hűtővel felszerelt lombikból ledestilláljuk. Vigyázzunk, hogy közelben lángok ne égjenek.

A nyers chinon sárgásbarna kristályos tömeg alakjában marad vissza.

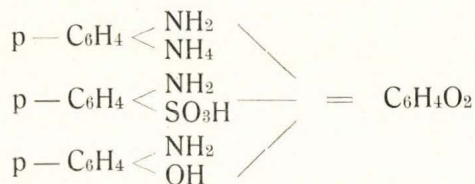
Egészen tiszta chinon előállítására czéljából, a nyersterméket kis száraz lombikba tesszük, melyet Liebig-féle hűtővel és gyűjtővel kapcsolunk össze. Ezután a lombikba, illetőleg a készüléken keresztül élénk vízgőz-áramot vezetünk, mely a chinont magával ragadja és az a hűtőben, illetőleg a gyűjtőben aranysárga kristályokban rakódik le. Ezeket le-szűrjük és exsikkátorban, calciumchlorid felett megszáritjuk. Termelés 25—26 g.

Vegyfolyamat.

Ugy az anilin, mint sok más elsőrendű aromás amin, chrómsavval oxidálva, chinont létesít. Az anilint a chrómsav először zöldes anilinfeketévé (142-ik oldal) oxidálja, mely kiválik; a reakció vége felé ez a szín kékesfeketébe megy át és újabb chromát hozzáöntésekor a csapadék legnagyobb része feloldódik. Végül zavaros, barna folyadék létesül, melyben a chinon részben oldatban, részben lebegő állapotban van. A reakciót egyszerű egyenlettel kifejezni nem lehet; lényegileg azonban úgy megy végbe, hogy az amidógyöknek és amidógyökhöz parahelyzetben lévő hidrogénnek helyét egy-egy atóm oxigén foglalja el:

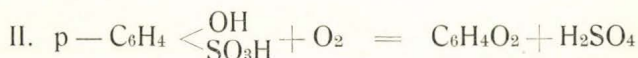
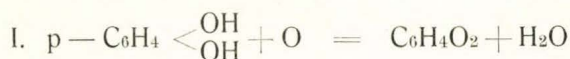


Ha a para-helyzetben lévő hidrogén amidó, sulfó, vagy hydroxyl-gyökkel van helyettesítve, ezek is felcserélődnek oxigénnel és simán chinon létesül; például:



Ezen képződési módokból következik, hogy a két „chinonoxigén“ egymáshoz mindig para-helyzetben van, vagyis chinon elnevezés alatt, p-chinont értünk. *Csakis ez a p-chinon létezik. Ortó, vagy meta-diamidó, sulfóamidó, oxiamidó, stb. benzólok chinont nem létesítenek.* A reakció tehát némely esetben annak megállapítására is alkalmas, hogy benzólgyökbe behelyettesített valamely két gyök egymáshoz p-helyzetben van-e.

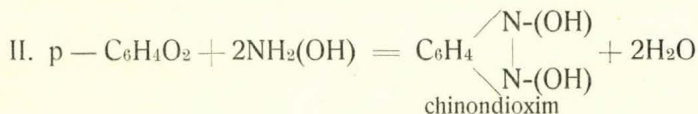
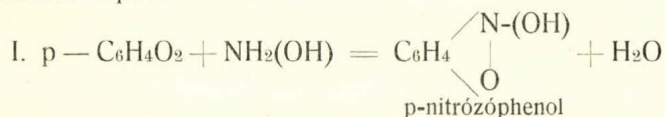
Chinonok nemcsak aminokból, hanem p-dioxibenzólokból és p-phenolsulfósavakból is könnyen előállíthatók oxidálás útján:



A vegyület azonosságának megállapítása és jellemző reakciói.

A vegytiszta chinon aranysárga, 116⁰-on olvadó prizmákban kristályosodik; jól szállassztható (szublimálható) és már közönséges hőmérséken is, vízgőzzel pedig nagyon könnyen, illan. Hideg vízben nehezen, meleg vízben könnyebben oldódik, alkohol és éther nagyon jól oldja; jellegzetes szaga van; világosságon megbarnul; redukálásnál hydrochinont (következő készítmény) létesít.

Sósavas hydroxylamminal p-nitrózóphenolt (chinonmonoxim) illetőleg chinondioximot képez:



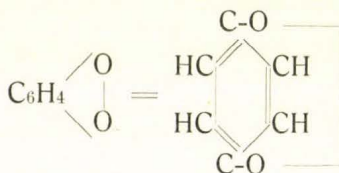
1. Kísérlet. 1 g. chinont 300 cm³ vízben feloldunk és 1 g. sósavas hydroxylaminból meg 10 cm³ vízben készült oldattal elégyítjük.

Az oldatot, mely azonnal sötét színű lesz, étherrel kilúgozzuk, néhány cm^3 szódaoldatot, azután tömény konyhasóoldatot öntünk hozzá, mire a p-nitrózóphenólnátrium szintelen tūalakú, vagy zöldebbarna, lemezes kristályokban kiválik. Ezek platinalemezen hevítve, robbannak.

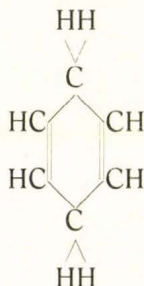
2. Kísérlet. 1 g. chinont lehető kevés vízben feloldunk, az oldathoz 2 g. sósavas hydroxylamint és fél cm^3 tömény sósavat elegyítünk és 12 órán át állni hagyjuk. Ezen idő alatt a chinondioxim szintelen, tūalakú kristályokban kiválik, melyek kis csövecskében hevítve, 240° -on bomlanak.

Chloroformos oldatban a chinon két, illetőleg négy atóm brómmal addicziós vegyületeket létesít ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{Br}_4$); más föltételek mellett, a bróm, valamint chlór is, a hidrogént helyettesíti. Ilyen helyettesítési termék többek között a chlóranyl (tetrachlórchinon) $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$ is, mely mint oxidáló anyag fontos szerepet játszik bizonyos leukobázisoknak festékeké váló oxidálása alkalmával. (Erre vonatkozólag bővebbet a 26-ik készítménynél.)

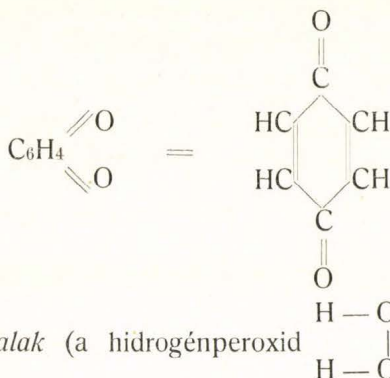
A chinon szerkezetéről az újabb időkig ellentétes felfogások uralkodtak. A chinon, mint láttuk, olyan benzólszármazék, melynél két egymáshoz p-helyzetben álló hidrogénatom, két oxigénatommal van helyettesítve. A szerkezeti képlet felállításánál most már, feltételezhetjük, hogy a két oxigénatom, a hozzájuk tartozó szénatomokon kívül, egymással is kapcsolódik



de levezethetjük szerkezetét a dihydrobenzólból



is, ha a két, egymáshoz p-helyzetben lévő H_2 helyébe egy-egy oxigénatomot teszünk:



Az első a *peroxid-alak* (a hidrogénperoxid után), a másik a *keton-alak* ($-\text{C}=\text{O}$ keton). Ezen második szerkezeti alakot, melyet Fittig állított fel, ma a chemikusok nagyobb része elfogadta, minthogy ez a chinon reakcióiban nyilvánuló sajátságokat jobban értelmezi, mint a peroxidalak. Erre vall többek között különösen az a megfigyelés, hogy hydroxylamin a chinonra épen úgy hat, mint bármely ketonra, azaz monoximokat és dioximokat létesít. (Lásd a 199. oldalon erre vonatkozólag mondottakat.)

13. Chinon redukálása hydrochinonná.

Példa: Hydrochinon (p-dioxibenzól) chinonból.

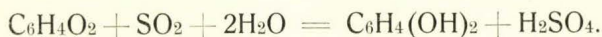
Képlete: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$

Előállítás.

A 12-ik előállítási példa szerint előállított chinonoldatba mindaddig hajtunk be kéndioxid-gázt, míg az oldat erős kénessavszagot áraszt, és egy-két órán át állni hagyjuk. Ha a szag ezen idő alatt megszűnik, újlag kéndioxidgázt hajtunk az oldatba és ismét egy ideig állni hagyjuk. Ezután az oldatot négyszer egymásután, fél-félliter étherrel kilúgozzuk, az étheres oldatokat megsűrjük, egyesítjük és az éthert — mint a chinon előállításánál — ledestilláljuk. A hydrochinon feketésbarna kristálytömeg alakjában marad vissza. Ezt agyagtányérra fölkenve, kissé megszáritjuk, azután kevés forró vízből, melybe csontszenet tettünk (187. oldal), átkristályosítjuk. Termelés 20—30 g.

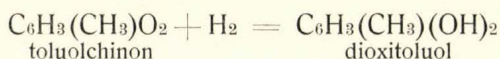
Vegyfolyamat.

A chinon kénessav hatására, hydrochinonná redukálódik:



A redukálás természetesen nemcsak kénessavval, hanem bármely más, alkalmas redukáló anyaggal is végezhető.

Az összes homológ chinonok is hasonlóan redukálhatók:

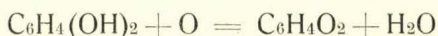


A vegyület azonosságának megállapítása és jellemző reakciói.

A hydrochinon vizes oldatból hatszöges prizmákban kristályosodik, melyeket ha szublimálunk, az egyhajlású rendszerbe tartozó lemezek keletkeznek.

1. kísérlet. Az alább leírt vákuumszublimálókészülékben, melynek gőzvezető csövét időnként megújított, nedves szűrőpapirossal körülcsavarjuk, 2 g., vízből kristályosított hydrochinont légfürdőn, óvatosan szublimálunk. A csőben és a gyűjtőben szintelen lemezeké alakodnak le, melyek mikroszkóp alatt az egyhajlású rendszer kristályalakját mutatják.

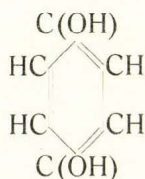
A vegyület 169^o-on olvad; 15^o-on 17 rész vízben oldódik, benzol nehezen, alkohol és éther nagyon jól oldja; oxidálva, chinont létesít:



2. kísérlet. 2 g. hydrochinont lehető kevés vízben feloldunk, 4 g. tömény kénsavat öntünk hozzá, az oldatot jég között lehütjük és hígított káliumbichromátoldatból annyit csepegtetünk hozzá, míg a kezdetben kiválott zöld chinhydron-kristályok — a chinon és hydrochinon közbeeső vegyülete — aransárga chinonkristályokká oxidálódnak.

Phtálsavanhydriddel (21-ik készítmény) és kénsavval, a hydrochinon chinizarint (27-ik készítmény), sósavas hydroxylaminnal, épen úgy, mint a chinon, chinondioximot létesít. A fotografiában mint „hydrochinonelőidéző“ ismeretes.

A chinon kétvegyértékű phenol, ú. n. dioxibenzol és minthogy para-chinonból létesült, tehát p-dioxibenzol, szerkezeti képlete tehát:



(Vesd össze a bevezetésben, 131—132-ik oldalon, mondottakkal.)

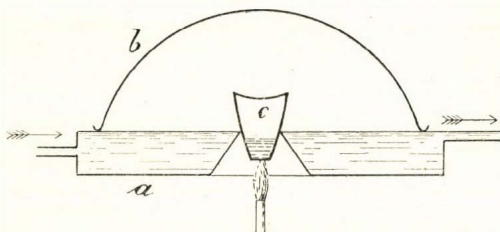
Tulajdonságai nagyrészt egyezők a phenoléival; vízgőzzel azonban se a hydrochinon, se a többi dioxibenzol nem desztillálható.

Szublimálás (szállasztás). A szublimálás aránylag ritkábban alkalmazott szerves kémiai eljárás, mely azonban, kivált oldhatatlan vegyületeknél, gyakran az egyetlen módszere a test tisztán való előállításának. Nem egy aromás testet, mint például a phtálsavanhydridet, indigót, stb. csakis ezen az úton lehet könnyen, tiszta, kristályos alakban előállítani. Az eljárás azon

fordul meg, hogy a szilárd testet hevítéssel gőznmű állapotba juttatjuk és a gőzöket, hideg felületeken ismét szilárd részecskékké sűrítjük, melyek kristályalakban sűrűsödnek meg. A szublimálás tehát, tulajdonképpen a desztillálásnak egy különleges neme, melynél a gőzök a közbeeső cseppfolyós halmazállapot kikerülésével, közvetlenül szilárd kristályokká sűrűsödnek meg.

A szublimálás legegyszerűbb módja, mely azonban kevésbé gazdaságos és legfeljebb 0.5 g. anyag szublimálásakor alkalmazható, az, hogy két egyforma nagy óraüveg közül a egyiket homokfürdőre állítjuk, beletesszük az anyagot, közepén néhányszor átlukasztott, kerek szűrőpapirossal, mely az üvegnél kissé nagyobb, befedjük, erre ráborítjuk a másik óraüveget és a homokfürdőt kis lánggal, óvatosan melegítjük. Rövid idő múlva gőzök szállnak fel a szűrőpapiros likacsain keresztül, melyek apró kristályok alakjában részben a felső óraüveg belső felületén rakódnak le, részben az elválasztó szűrőpapirosra esnek. A termelést gazdaságosabbá tehetjük, ha a felső óraüveget többrét összehajtott, hideg vízzel megnedvesített szűrőpapirossal befedjük.

Jobb, bár szintén egyszerű és könnyen összeállítható az a szublimáló készülék, mely a 18-ik rajzban látható. Az anyag, homokfürdőre állított, nagy óraüvegben van melyet tölcserrel fedünk le és a kettő közé, a rajzban feltün-



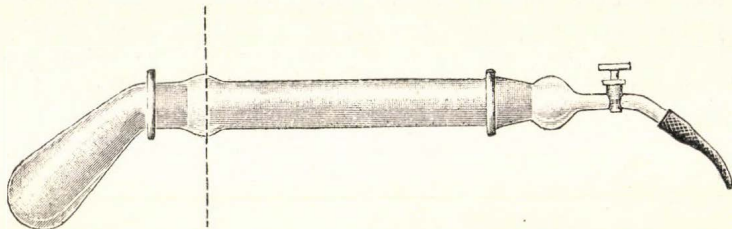
72. rajz. Szublimáló készülék.

tetett módon, átlukasztott szűrőpapirost teszünk. A készülékkel jó eredményeket érhetünk el, ha a tölcser, megfelelő alakban összecsavart kigyócsóval (21-ik rajz) borítjuk be, melyen keresztül hideg vizet áramoltatunk.

A 72. rajz másik, felette czélszerű, nagyobb szublimáló készüléket mutat be. Ennél a szublimálandó anyagot kis porcellántégelybe (c) tesszük, melyet a kettős falú „a“ nikkeltárcsa közepén helyezünk el, mi mellett a tárcsán keresztül vizet áramoltatunk; az egészet „b“ üvegburával fedjük be. Ha a tégelyt kis Bunsen-féle lámpa lángjába óvatosan melegítjük, a szublimátum részben az üvegbura falaira, legnagyobbbrészt azonban a hűtött tárcsa felületére rakódik le, honnét kényelmesen összegyűjthető.

Leggazdaságosabban végezhetjük a szublimálást vákuumban, mert sokkal alacsonyabb hőfokot alkalmazhatunk, s ezáltal majdnem az összes felhasznált anyagot szublimálhatjuk; míg a fent ismertetett készülékek használatakor csak többé-kevésbbé kis mennyiség szublimál, ellenben az anyag nagyobb része a hevítés közben elbomlik, elszenesedik, stb., addig bizonyos, bomlékony testeket általában csakis vákuumban szublimálhatunk. A célznak megfelelő vákuumszublimáló készülék a 73. rajzban látható. A szublimálandó anyagot a körtealakú lombikba tesszük, melyet csiszolata segítségével a bő gőzvezető csóval, ezt pedig ugyancsak csiszolatával, a gyűjtőgömbbel, léghíjason kötjük össze. A csappal elzárható gyűjtőgömb biztosítópalaczkkal, ez

pedig a vízvezetéki szivattyúval közlekedik. Miután a készülékben vákuumot létesítettünk, az anyagot tartalmazó körtét légfürdőn (8-ik rajz), esetleg olajfürdőben, óvatosan melegítjük, és mihelyt a szublimálás megindul, a fürdőt egyazon hőfokon tartjuk. Előzőleg a gőzvezető csövet, többször összehajtott, nedves szűrőpapirossal csavarjuk körül, melyet időnként megújítunk. A gyűjtőgömbre, vízvezetékkel összekötött kaucsukcső segítségével, megszakítás nélkül, vizet csepegtetünk, mely az aláállított tölcseren keresztül le-



73. rajz. Vákuum-szublimáló készülék.

folyik. (A készüléknek ezt a részét úgy állítjuk össze, a mint az a 65. rajzban, a vákuumdesztilláló készüléknél látható.) Nagyon könnyen illó testeknél olyan gőzvezető csövet alkalmazunk, mely a Liebig-féle hűtő mintájára, üvegburkolattal van ellátva, úgy hogy rajta vizet áramoltathatunk keresztül.

Általában tartjuk szem előtt, hogy az eljárást a lehető legalacsonyabb hőfokon végezzük. E célból a hevítést óvatosan, kis lánggal végezzük és a mint az anyag szublimálni kezd, a hőfokot tovább nem emeljük. Ennek ellenőrizhetésére a fürdőben hőmérőt erősítünk meg.

Bármilyen szublimáló készüléket csak akkor szabad szétszedni, ha tökéletesen kihült.

14. Phenol nitrálása.

Példa: Trinitróphenol (pikrinsav) phenolsulfósavból.

Képlete: $C_6H_2(NO_2)_3(OH)$.

Előállítás.

50 g. phenolt 50 g. tömény kénsavban, melegítéssel feloldunk. Mialatt az oldat kihül, literes, bő szájú, gömbölyű lombikot 500 g. tömény salétromsavval megtöltünk és nyílását háromszor átfúrt dugóval elzárjuk. A dugó egyik furatába Witt-féle keverőt (22-ik rajz), másik furatába csapos tölcserét, a harmadikba pedig visszacsepegő, tekés hűtőt erősítünk meg, mely utóbbin vizet áramoltatunk keresztül.

Miután a keverőt, vízvezetéki turbina segítségével gyors forgásba hoztuk, a csapos tölcseréből a phenolsulfósavoldatot óvatosan, cseppenként a salétromsavhoz bocsátjuk. A reakcióelegy gyorsan fölmelegszik, miért is a lombikot kívülről jeges vízzel hűtjük. A phenololdat hozzácsurgatása után, a keverőt megállítjuk és a reakcióelegyet tökéletesen

kihűlni engedjük. Ekkor az elegy trinitróphenolon kívül, még kisebb-nagyobb mennyiség dinitróphenolt is tartalmaz. Hogy ezt is átalakítsuk trinitróphenollá, a terméket porcelláncsészében, vízfürdőn, 1—1½ órán át hevítjük, miközben időnként füstölgő salétromsavat öntünk hozzá és végül térfogatának felére bepároljuk. Kihülés után a folyadék vöröses-sárga kristálytömeggé merevedik, melyet leszűrünk és néhányszor, nagyon hideg vízzel kimosunk. Ha ezt a nyersterméket kevés, forró vízből átkristályosítjuk, a pikrinsavat citromsárga kristályokban kapjuk. A kristályokat szűrőpapiros között, azután exszikkátorban szárítjuk meg. Termelési hányad 80—85%. A készítmény léghijason záró palackban tartandó.

Vegyfolyamat.

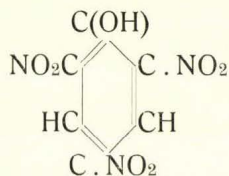
Phenolból, salétromsav hatására, nitróphenolok létesülnek, még pedig a salétromsav töménységi foka, a hőmérséklet, a hatás időtartama, stb. szerint, mono-, di-, vagy trinitróphenol. Hideg, hígított salétromsavval mononitróphenol (orto és para), közönséges, meleg salétromsavval, illetőleg tömény salétromsavval, főleg dinitróphenol és kevés trinitróphenol, füstölgő salétromsavval végül, csak trinitróphenol keletkezik. A trinitróphenol előállításánál azonban, gyakorlatilag nem phenolból, hanem — jobb termelési hányad elérhetése céljából — phenolsulfósavból indulunk ki (mint az előállítási példában), mely előáll, ha phenolt kénsavban feloldunk:



A phenolsulfósavra a salétromsav a következő egyenlet szerint hat:



Előállítható továbbá a trinitróphenol, szimmetriás trinitróbenzólból is, ha ezt ferricyánkáliummal oxidáljuk. Ez az előállítási mód elméletileg fontos, mert a gyökök helyzetére nézve ad felvilágosítást. Ennek alapján a pikrinsav szerkezeti képlete:



vagyis a pikrinsav 1-oxi-2-4-6-trinitróbenzól (szimmetriás trinitróphenól).

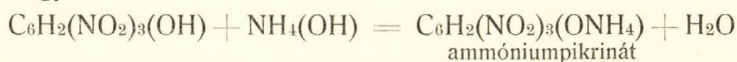
Trinitróphenol képződik számos szerves testből is (például selyemből, bőrből, gyantákból, gyapjából, stb.), tömény salétromsav hatására.

A vegyület azonosságának megállapítása és jellemző reakciói.

A trinitróphenol (pikrinsav) vízből, vagy alkoholból halvány citromsárga lemezekben, vagy prizmákban kristályosodik, melyek hideg vízben nehezen oldódnak és 122—124^o-on olvadnak. (Az olvadási pont meghatározásánál vigyázva kell eljárni, óvatosan kell hevíteni, hogy esetleges robbanás szerencsétlenségét ne okozzon!) A vegyület bomlás nélkül szublimál, miközben azonban, gyakran robban; gyorsan magas hőfokra hevítve, vagy ütésre, szintén hevesen robban.

1. kísérlet. Gombostűfej nagyságú pikrinsavkristályt platinalemezre teszünk, melyet fogóval Bunsen-féle lámpa lángja fölé tartunk: a kristály néhány pillanat múlva erős csattanással felrobban. Másik gombostűfej nagyságú kristályt kemény kőlapra helyezünk és vaskalapáccsal erősen ráütünk: szintén csattanással robban, s a robbanás ereje a kalapácsfejet gyakran felveti.

A pikrinsav, főleg alkáliákkal, könnyen alkot sókat, melyek nagyrészt még robbanékonyabbak, mint maga a sav. Ilyen sók például a nátrium és káliumpikrinát [$C_6H_2(NO_2)_3(OK)$], továbbá az ammónium-pikrinát, mely utóbbi aránylag eléggé állandó, kevésbé veszedelmes robbanó test, miért is lövőpor előállítására használják; a következő reakcióegyenlet szerint létesül:



2. kísérlet. 3 g. pikrinsavat, kevés vízben, melegítéssel feloldunk és a meleg oldathoz, keverés közben, tömény ammóniaoldatot öntünk addig, míg az elegybe mártott lakmuspapíros határozottan lúgos reakciót mutat. Ezután még néhány cm³ ammóniát öntünk az oldathoz s azt térfogatának felére bepároljuk. Kihüléskor az ammónium-pikrinát szépen kifejlődött, nagy sárga tűkben kristályosodik ki, melyeket leszűrünk, szűrőpapíros között szárítgatunk, végül szűrőpapírosra szétterítve, szobahőmérsékleten teljesen megszáritunk. A készítményt kis kartontokocskában, melyet nagyobb pléhdobozba zárunk, teszszük el. Az ammóniumpikrinát ütésre, illetőleg gyors hevítésnél még hevesebben robban, mint maga a pikrinsav. (Ezen kísérletekhez legfeljebb gombostűfej nagyságú kristályt használunk.)

A pikrinsavat, valamint az ammóniumpikrinátot, más anyagokkal keverve, füsttelen robbanóporok és lövőporok előállítására alkalmazzák. Egyik ilyen füsttelen puskapor, a Brugère-féle, melyet az első hátultöltő fegyverben, a francia Chassepot-fegyverben használtak, s mely ammóniumpikrinátból és káliumnitrátból áll; készítése következő módon történik:

3. kísérlet. 2 g. ammóniumpikrinátot néhány csepp vízzel megnedvesítve, achátmozsárban összedörzsölünk, azután 1.5 g. finoman

porított káliumnitrátot keverünk hozzá és ezzel is nagyon jól összedörzsöljük; a keveréknek sűrű, majdnem szilárd pépet kell alkotnia. Ezt máztalan agyaglapra felkenjük, miáltal a nedvesség legnagyobb részétől megszabadítjuk (azonban az agyaglapon megszáradni hagyni nem szabad), azután vékony rétegben több rétet nem szárazó szűrőpapiros közé kenjük és sajtó alatt erősen összesajtoljuk. Az így keletkezett lepényt szobahőmérsékleten egészen megszáritjuk és kézzel gombostűfej nagyságú darabokra tördeljük, melyeket oly módon teszünk el, mint a 2-ik kísérletnél előállított készítményt. Ha ezt a lövőport 310⁰-ra hevítjük, lassan felrobban, midőn kevés, szagtalan füstöt fejleszt.

A pikrinsav nemcsak mint robbanóanyag, de mint festék is szerepel, bárha mint festék gyakorlatilag nem fontos, minthogy a festés nem vizet álló. A gyapjút és selymet savanyú oldatban festi, élénksárga, kissé zöldesbe menő színnel.

4. kísérlet. Melegítéssel, lehető tömény pikrinsavoldatot készítünk, kevés kénsavat cseppentünk hozzá és gyapjút, vagy nyers selyemfonalat áztatunk bele, melyek rövid idő múlva élénksárgára festődnek; a festett fonalat, gyapjút azután hideg vízben kimossuk. Ha a fonalat forró vízbe mártjuk, a szín nemsokára eltűnik, kilúgozódik.

A festésnél és általában a pikrinsavval való dolgozásnál óvatosan kell eljárni, mert a vegyület és sói *erős mérgek*; izük nagyon keserű.

A pikrinsav phosphorpentachloriddal pikrylchloridot ($C_6H_2(NO_2)_3Cl$), aromás szénhidrogénekkal pedig szépen kristályosodó addicziós termékeket alkot. Homológ vegyületei, mint például a trinitrotoluol, szintén robbanékonyak.

15. Fittig-féle arómasszénhidrogén-szintézis.

Példa: Aethylbenzól brómbenzólból és aethylbromidból.

Képlete: $C_6H_5(C_2H_5)$.

Előállítás.

Hosszú, visszacsepegő hűtővel felszerelt, félliteres lombikba, melyet szalmagyűrűre, üres vízfürdőbe állítunk, 27 g. vékony szeletekre vágott, fémes nátriumot teszünk* és 100 cm³ alkoholtól mentes, kiszáritott éthert

* A fémes nátriumot, melyet nagyobb darabokban, üvegdugós palaczkban, kőolaj alatt tartunk, következő módon készítjük elő: A palaczkból egy nátriumdarabot csiptetővel kivesszünk, készentartott szűrőpapirossal jól letöröljük, külső oxidált burkolatát zsebkéssel lehámozzuk, azután a fémet, késsel, vékony szeletekre vágjuk s ezeket a mérlegre — lemért óraüvegre — teszszük. Ugyanígy járunk el a következő fémdarabbal is, míg a szükséges súlymennyiségű fölszeletelt nátrium összegyűlt, melyet haladéktalanul a lombikba töltünk és a hűtőt a lombik nyakába erősítjük.

öntünk rá.* Miután ezt a fémes nátrium tökéletesen megszáritotta (két-három órai állás után), minek jeléül a folyadék hullámozása megszűnik, a hűtőn keresztül 60 g. brómbenzólból és 60 g. aethylbromidból készített elegyet öntünk a lombikba és az egészet 12—16 órán át állni hagyjuk. Nyáron, vagy meleg laboratóriumban gyakran előfordul, hogy a reakció-elegy bizonyos idő múlva forrni kezd; ilyenkor a vízfürdőbe vizet öntünk. Mielőtt a reakcióelegyet félreállítanók, a vízvezetéki csapot elzárva, a víznek a hűtőn való keresztülráramoltatását beszüntetjük. A fenti idő leletével, a fémes nátrium a lombik fenekén, kék porrá szétesve, mutatkozik, míg fölötte az aethylbenzól étheres oldata van. Az éthert vízfürdőn, lefelé vezető hűtőn keresztül, ledestilláljuk. Ezután a hűtőt elveszszük, a lombikot, átfúrt dugó segítségével, rövid, térd alakban meghajlított, 1 cm. bőségű csővel, ezt pedig 40—50 cm. hosszú, Liebig-féle hűtővel kötjük össze s eléje vízzel hűtött gyűjtőt állítunk. A forraló-lombikot legfelső nyakánál fogva, ferde helyzetben, vasállványra erősített szorítóba fogjuk, másik szorítóval a hűtőt rögzítjük, azután az aethylbenzólt ferdén tartott Bunsen-féle lámpával, nagy, világító lánggal, melyet folytonosan idestova mozgatunk, a nátriumbromidról és fémes nátrium fölöslegéről ledestilláljuk. (Destillálás közben vigyázni kell a kéztartásra, nehogy a lombik megrepedése esetén szerencsétlenség történjék. Lásd erre vonatkozólag a 2. oldalon mondottakat is.)

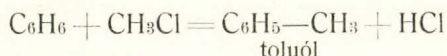
A nyersterméket Linnemann-féle csőtoldalékkal (9b rajz) el látott, kis lombikból, kétszer egymásután rektifikáljuk s végül a készítményt üveg dugós palaczkban, erős világosságtól mentes helyen teszszük el. Termelés 20—24 g.

A lombikban visszamaradt nátriumbromid és fémes nátrium keverékével felette óvatosan kell bánni. Legkevésbé sem szabad ahhoz esetleg vizet önteni, vagy az egészet a kiöntőbe, illetőleg szemetes ládába dobni. Legjobb a lombikot, tartalmával együtt, szabadban szétzúzni és a törmelékre, nagyobb távolságból, fecskendővel, vizet eresztetni.

Mindezek közben ügyelnünk kell arra, hogy a fémeket kézzel ne érintsük, továbbá igyekezzünk a fölszeletelést lehető gyorsan végezni, hogy a fémnek a levegőn bekövetkező változását elkerüljük. Természetesen a kezelés közben a szükséges óvatosságról nem szabad megfeledkezni, s különösen ügyelni kell arra, hogy a nátriumra víz ne freccsenjen. (Lásd erre vonatkozólag a 3. oldalon mondottakat is.)

* Alkoholtól és víztől mentes éthert úgy készítjük, hogy kereskedelmi éthert, félakkora térfogat vízzel, választótölcsérben összerázzuk, a vizet leeresztjük és ezt az eljárást még kétszer, mindig friss vízzel megismételjük, miáltal az alkoholt eltávolítjuk. A nedves éthert főzőpohárba öntjük, nagyobb mennyiségű, kiizzított calciumchloridot dobunk bele s az egészet léghijjason zárható exszikkátorba állítjuk és abban két órán át állni hagyjuk. Ezután az éthert ránczos szűrőn keresztül megsűrjük és rögtön a lombikban lévő fémes nátriumra öntjük.

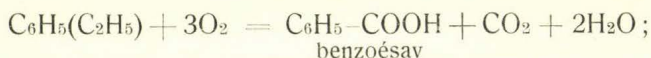
Ezenkívül fontos, mert szintén általánosan alkalmazható reakció homolog aromás szénhidrogének előállítására, a *Friedel-Craft-féle szénhidrogénszintézis*. Ez abban áll, hogy aromás szénhidrogént, víztől mentes alumíniumchlorid jelenlétében, aliphás, vagy aromás szénhidrogénchloridokkal kondenzálunk:



Ezen reakció is sok változatban alkalmazható.

A vegyület azonosságának megállapítása és jellemző reakciói.

Az aethylbenzól szintelen, erős fénytörésű folyadék, mely 134—135°-on forr és fajsúlya 0°-on 0.8832. Míg maga a benzól csak nehezen, vagy csak a molekula teljes szétbomlása árán oxidálható, addig az aethylbenzól, mint a többi homolog benzól is, könnyen oxidálódik karbonsavvá, úgy hogy a benzólglyök maga érintetlen marad, míg az oldallánc carboxyllá alakul át:



az oxidálást czélszerűen chrómsavval végezzük.

Kísérlet. 10 gramm aethylbenzólhoz annyi, finoman porított káliumbichromátot és hígított kénsavat keverünk, hogy higan folyós pép keletkezzék, melyet kis lombikban, vízfürdőn, negyed óráig, óvatosan melegítünk. Ha a reakció élénksége alább hagyott, az elegyet lehűtjük, hozzácepegtetett, tömény káliumhydroxidoldattal lúgosítjuk, ismét néhány perczig hevítjük, meleg vízzel felhigítjuk, leszűrjük és a szüredéket sósavval megsavanyítjuk. Lehülés közben a benzoésav fehér, fényes lemezekben, vagy lapos tűkben kikristályosodik. Ezeket leszűrjük, hideg vízzel mossuk és előbb szűrőpapiros között, majd szobahőmérsékleten megszáritjuk. A test 121°-on olvad. (Ezen vegyületről többet közöl a 17-dik készítmény.)

Az aethylbenzólra, éppen úgy mint a benzólra, könnyen hat a salétromsav és kénsav; ilyenkor azonban mindig a benzól hidrogénjét helyettesítik savgyökök, míg az oldallánc érintetlen marad.

Mint tehát ezen reakciókból is látható, a benzól és homologjai között lényegileg az a különbség, hogy utóbbiak kétféleképen hathatnak: vagy a benzólglyök hat, tekintet nélkül az oldallánczra és ugyanolyan vegyületeket létesít, mint maga a benzól, vagy az oldallánc hat, tekintet nélkül a benzólglyökre, midőn éppen úgy viselkedik, mint bármelyik aliphás szénhidrogén. A szerves chemia azon fontos alaptörvénye tehát, mely szerint valamely szénhidrogénben úgy a törzsgyök, mint a behelyettesített gyök, külön-külön, tekintet nélkül a másikra, hathat, s

melyről e munka aliphás részében már részletesebben tettem említést (vesd össze az 54—56. oldalakon mondottakkal), az egyszerűen helyettesített arómás szénhidrogénekre is teljes mértékben érvényes.

16. Arómás szénhidrogénből sulfósav.

Példa: Benzólmonosulfósav (illetőleg benzólmonosulfósavas nátrium) benzólból és kénsavból.

Képlete: $C_6H_5 \cdot SO_3H$.

Előállítás.

Félliteres lombikba, melyet hideg vízbe állítunk, 300 gramm 1,880—1,885 fajsúlyú, füstölő kénsavat öntünk és ehez, rázogatás közben, kis részletekben 80 gramm benzólt adagolunk, miközben minden újabb adagolással addig várunk, míg a kezdetben a kénsav felületén úszó benzól, rázás következtében a kénsavban feloldódott. A benzól egész mennyiségének ily módon való adagolása, körülbelül fél óra időt vesz igénybe. Ekkor a reakcióelegyet csapos tölcserbe öntjük és abból főzőpohárba, négyszer annyi hidegen telített konyhasóoldatba, csepegtetjük. Az elegy hőfokának közönséges szobahőmérséklet fölé emelkednie nem szabad s ezért a főzőpoharat jeges vízbe állítjuk. Bizonyos idő múlva a benzolsulfósavas nátrium zsírfényű lemezekben kikristályosodik. A kristályosodás gyorsabban következik be, ha az edény falát le nem gömbölyített végű üvegpálczával dörzsöljük. Ha a kristályok ennek daczára sem képződnének, akkor 10—15 cm³ folyadékot kémcsőbe öntünk, a csövet bedugaszoljuk és a vízvezeték alatt hűtve, jól összerázzuk, míg a cső tartalma megmerevedik s az így előállott kristálytömeget visszateszszük a folyadékba. Ha mindez nem segítene, illetőleg ha a kristályok csak szórványosan képződnek és huzamosabb ideig való állás után sem sokasodnának, akkor ennek az az oka, hogy túlságosan tömény, füstölő kénsavat használtunk. Ilyenkor nincs más hátra, mint a savat közönséges, tömény kénsavval hígítani és a kísérletet újra kezdeni.* Rendes körülmények között, a kristályok, bizonyos idő múlva, oly tömegesen képződnek, hogy az egész főzőpohár megtelik velők s úgyszólván semmi folyadék sem marad benne. Megjegyzendő azonban, hogy meleg szobában (nyáron), gyakran csak több órai állás után fejeződik be teljesen a kristályképződés.

A kristálytömeget ezután, porcellánszűrőn, vákuumban leszűrjük, mozsártörővel erősen összenyomkodjuk és kevés, telített konyhasó-

* Másrészt arra is kell ügyelni, hogy a sav ne legyen túlságosan gyenge, mert különben a benzól nem oldódik fel benne. Ez esetben a kénsavat, a benzól adagolása közben, nem hűtjük, hanem hagyjuk, hogy az elegy 50—60°-ra melegedjék fel.

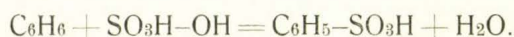
oldattal néhányszor kimossuk. A visszamaradó sót szűrővásznonba csavarjuk, sajtó alatt erősen kisajtoljuk, porrá törjük és szárítószekrényben, 110^o-on megszáritjuk. Termelés 200 g.

Hogy ezen nyersanyagból, mely sulfóbenzidet és konyhasót tartalmaz, tiszta benzólsulfósavas nátriumot és egyúttal a melléktermék gyanánt létesült sulfóbenzidet állítsunk elő, következőképpen járunk el: 100 g. sót 160 cm³ étherrel melegítünk, vákuumszűrőn, melegen leszűrjük és langyos étherrel utána öblítünk. Az éther elpárologtatása után, kis mennyiségű kristálytömeg marad vissza, mely sulfóbenzidből áll, s melyet kémcsőben, ligroinból átkristályosítunk. A sulfóbenzid 129^o-on olvad.

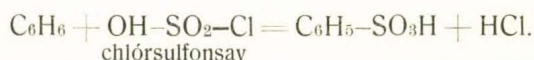
A szűrőn visszamaradt sót abszolút alkoholban, melegítéssel feloldjuk, az alkoholban oldhatatlan konyhasóról leszűrjük és lehűtéssel kikristályosítjuk.

Vegyfolyamat.

Az aromás szénhidrogének — a mint azt a bevezetésben (128-ik oldal) már említettem — többek között, abban is különböznek az aliphás szénhidrogénektől, hogy kénsavval közvetlenül egyesülnek oly módon, hogy a sulfógyök (SO₃H) vagy gyökök, a benzólhidrogén, ill. hidrogének helyét foglalják el, mimellett víz lesz szabaddá. A reakció eredménye sulfósav. A példában ismertetett benzólmonosulfósav 1 molekula benzólból és 1 molekula kénsavból létesül, a következő egyenlet szerint:

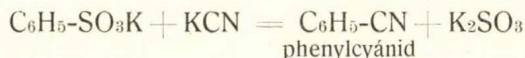


A sulfósav előállításához, rendszerint füstölgő kénsavat használunk, egyes esetekben azonban, közönséges tömény kénsav is jó eredménnyel alkalmazható. Néha jobb kénsav helyett chlórsulfonsavat használni, mely a következő egyenlet értelmében hat:

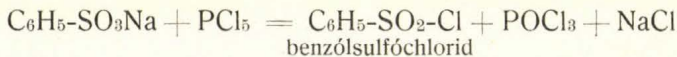


A reakciót vagy közönséges, vagy magasabb hőfokon végezzük, megjegyzendő azonban, hogy az elegyet 80^o-nál magasabbra melegíteni ritkán szükséges. Mint minden reakciónál, úgy itt is, lehető alacsony hőfokon kell dolgoznunk, illetőleg a hőfokot csakis addig a határig szabad emelni, míg az a termelési hányad rovására nem történik. *A kénsavat, legyen az füstölgő, vagy közönséges kénsav, mindig feleslegben kell alkalmazni.* Ezért a reakció befejeztével szükséges, hogy a sulfósavat a fölös kénsavtól elkülönítsük. A 9-ik készítmény — a sulfanilsav előállításánál ezt, mint láttuk, egyszerű módon értük el azáltal, hogy a reakcióelegyet vízzel felhígítottuk, mire a készítmény kristályokban kiváltott. A szénhidrogének sulfósavjainál ez az eljárás nem alkalmazható, mert ezek vízben könnyen oldódnak. Ezeknek leválasztása céljából tehát,

Káliumcyaniddal desztillálva, phenylcyanidot (benzónitrilt) képez:



A carbonsavakhoz hasonlóan, phosphorpentachlorid hatására chloridot, a benzólsulfóchloridot létesíti:



1. kísérlet. 60 g. jól megszáritott benzólmonosulfósavas nátriumot, száraz lombikban, 80 g. finoman porított phosphorpentachloriddal, rázogató segítségével, bensőleg összekeverünk és fél órán át, élénken forró vízfürdőn, fülke alatt melegítjük. Kihülés után a reakcióelegyet részletekben, körülbelül 600 g. jeges vízbe öntjük, az egészet lombikban többször összerázzuk és egy órai állás után, a benzólsulfóchloridot étherrel kilúgozzuk. A zavaros, étheres oldatot szűrőpapiroson keresztül megszűrjük és az éthert elpárologtatjuk. Sűrű, színtelen olaj marad vissza, mely 0° alatt megmerevedik, 14°-on olvad és 247° körül, bomlás közben forr. Termelés 50 g.

A benzólsulfóchlorid forró vízzel ismét visszaalakítható benzólsulfósavvá, mi mellett sósav válik ki. Egyébként is úgy viselkedik, mint a közönséges savchloridok. Alkoholal észtereket, ammóniával benzólsulfamidot létesít:



2. kísérlet. 2 cm³ benzólsulfóchloridot porcelláncsészében, 20 g. finoman porított ammóniumcarbonáttal, jól összedörzsölünk és folytonos keverés közben, kis lánggal addig hevítjük, míg a sulfóchlorid szagát többé nem érezzük. Kihülés után a tömeghez vizet öntünk, vákuumszűrőn leszűrjük és a visszamaradó benzólsulfamidot alkoholból átkristályosítjuk oly módon, hogy forrón telített oldatot készítünk és ahhoz annyi forró vizet öntünk, míg zavarodás keletkezik, azután az egészet kihűlni engedjük. (A kristályosítás ezen módjára nézve lásd a 47. oldalon mondottakat is.) A benzólsulfamid tükben, vagy lemezekben kristályosodik, melyek hideg vízben nem oldódnak és 152–156°-on olvadnak.

A benzólsulfósav hidrogénjeinek helyét chlór-, bróm-, nitró- és amidó-gyökök foglalhatják el. Ezen származékok közül elméletileg fontosak a nitróbenzólsulfósavak C₆H₄(NO₂)—SO₃H (ó, m, p), melyek vagy benzólsulfósavból salétromsav hatására, vagy nitróbenzólból kénsav hatására létesülnek. Ha redukáljuk őket, előállnak az amidósulfósavak C₆H₄(NH₂)—SO₃H, melyek közül a p-amidósulfósav (sulfanilsav) gyakorlatilag is fontos. (9. készítmény.)

A benzólmonosulfósav előállításánál melléktermék gyanánt kapott sulfóbenzid vízben nehezen, alkoholban könnyen oldódó lemezekben

kristályosodik, melyek bomlás nélkül desztillálhatók. A vegyületet nagyobb mennyiségben úgy állítjuk elő, hogy benzólt kéntrioxiddal hevítünk. Vegyes sulfónok, például phenylaethylsulfon (C_6H_5)(C_2H_5) SO_2 is ismertek.

A benzólmonosulfósavat Mitscherlich fedezte föl 1834-ben.

17. Arómás aldehyd egyidejű redukálása és oxidálása.

Példa: Benzylalkohol és benzoésav benzaldehydből.

Képletük: Benzylalkohol $C_6H_5-CH_2(OH)$.

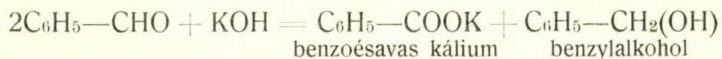
Benzoésav C_6H_5-COOH .

Előállítás.

Lombikban, 36 g. káliumhydroxidből és 25 g. vízből oldatot készítünk, melyhez kihülés után 40 g. benzaldehydet öntünk és az elegyet addig rázogatjuk össze, míg maradandó emulzió képződik, azután a lombikot parafadugóval könnyedén bedugaszolva, éjjen át állni hagyjuk. Reggelre a benzoésavas kálium kristályokban kiválik. Most addig öntünk hozzá vizet, míg teljesen feloldódik és az oldatot, többször egymásután, étherrel összerázva, kioldjuk. Az egyesített étheres oldatok elpárologtatása után visszamaradó benzylalkoholt átdestilláljuk. Legnagyobb része 205—206°-on párolog át. A vizes, lúgos oldatot sósavval megsavanyítjuk, mire a benzoésav kristályokban kicsapódik. Termelés 12—14 g. benzylalkohol és 20 g. benzoésav.

Vegyfolyamat.

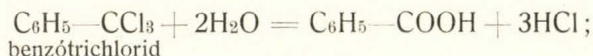
Míg az aliphás aldehydek nagy része, alkálilúgok hatására, ú. n. aldehydgyantákká kondenzálódik (97. oldal), addig arómás aldehydekre az alkálilúgok oly módon hatnak, hogy két molekula aldehyd egy molekula lúggal lép reakcióba, miközben az egyik aldehyd molekula a megfelelő arómás carbonsavvá oxidálódik, a másik molekula elsőrendű arómás alkohollá redukálódik. Így létesít a benzaldehyd kálilúggal, egyrészt benzoésavat, másrészt benzylalkoholt:



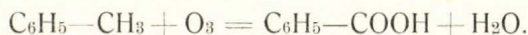
Mint hogy az arómás aldehydek nagy része könnyen, tiszta állapotban és nagyobb mennyiségben állítható elő, a fenti eljárást gyakran alkalmazzák nagyban is, elsőrendű arómás alkoholok előállítására. (Például így állítják elő az ániskoholt ánisaldehydből, a cuminalkoholt cuminólból, a vanilinalkoholt vanilínból, stb.)

Az egyidejűleg létesülő benzoésav csak mellékterméknek tekintendő,

melyet rendes körülmények között benzótrichloridból állítunk elő, vízzel, magasabb hőfokon:

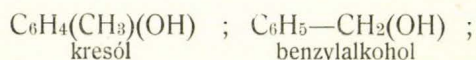


iparilag toluól oxidálása útján készítik:



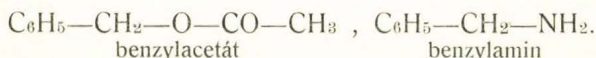
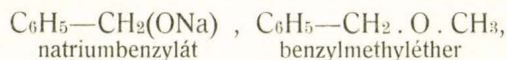
A vegyület azonosságának megállapítása és jellemző reakciói.

A benzylalkohol színtelen, sűrű, erősen fénytörő folyadék, mely 206^o-on forr, vízben nagyon kevésbé oldódik. *Valódi aromás alkohol*, az alkoholokra jellemző —CH₂OH gyökkel, mely a benzógyök hidrogénjének helyét foglalja el. (Lásd erre vonatkozólag a 27. oldalon, valamint a 166. oldalon mondottakat is.) Izomer a krezólokkal (methylphenólokkal):



az izomeria a hydroxylygököknek a molekulában való, különböző elhelyezkedésén alapszik.

A benzylalkohol mindazon reakcióiban, melyeknél az oldallánc van cserebomlásnak kitéve, tökéletesen úgy viselkedik, mint bármelyik elsőrendű aliphás alkohol (lásd az 54. oldalon, a helyettesítési törvényre vonatkozólag mondottakat), azaz fémekkel alkoholátokat, még egy molekula alkohollal éthert, savakkal összetett éthereket (észtereket), ammóniával amidot, stb. létesít, például:



Oxidáláskor a benzylalkohol, rendes módon, előbb benzaldehiddé, azután benzoésavvá alakul át.

A benzoésav fehér, fényes lemezekben, vagy tűkben kristályosodik, 121^o-on olvad, 250^o-on forr s vízgőzzel desztillálható. *Jellemző a benzoésavra, hogy kitünően szublimál, mely tulajdonsága esetleges felismerésére is szolgálhat.* (Kísérlet végzendő a 72. és 73. rajzokban bemutatott, szublimáló készülékekben.) Hideg vízben nehezen, meleg vízben könnyen oldódik; gőzének jellegzetes, köhögésre ingerlő szaga van. Égetett mézszszel hevítve, benzólra és széndioxidra bomlik. Mint aromás carbonsav, ugyanazon reakciókra képes, melyek az aliphás carbonsavakat jellemzik: így létesít savanhydridet, savchloridot, nitrilt, savgyökamidot, észtert, stb. A természetben a benzoégyantában fordul elő, melyből szublimálás útján létesíthető. Az anilinkék, valamint némely gyógyszer előállításánál alkalmazzák. A benzoésav egyike a legrégebben ismert szerves vegyületeknek; 1608-ban

ismerték fel, a benzoégyantában; Scheele 1785-ben a vizeletből állította elő; vegyi szerkezetét Liebig és Wöhler állapították meg 1832-ben.

18. Aromás savgyökchlorid előállítása, aromás carbon-savból és phosphorpentachloridból.

Példa: Benzoylchlorid benzoésavból.

Képlete: C_6H_5-COCl .

Előállítás.

Fülke alatt, teljesen száraz, félliteres lombikban 50 g. benzoésavat (lásd az előbbi készítményt) 90 g. finoman porított phosphorpentachloridral elegyítünk és az elegyet jól összerázzuk. Rövid idő múlva, erős sósavgáz fejlődése közben, élénk hatás nyilvánul és a keverék cseppfolyós lesz. Ha a hatás csökkent, a lombikot még rövid ideig vízfürdőn melegítjük, azután a tökéletesen cseppfolyós elegyet háromszor egymásután, frakciós desztillálásnak vetjük alá. E célból a lombikot, melyben a reakcióelegy van, rövid frakcionáló toldalékkal szereljük fel, melynek meghoszabbított gőzvezető csövét az 1. rajzban látható csapos csőrendszerrel, ennek három gőzvezető csövét pedig három frakcionáló gyűjtőlombikkal kötjük össze, melyeket hideg vízzel hűtünk. A desztillálás olajfürdőn történik, a következő módon: Az első lombikban azt a részletet gyűjtjük össze, a mely 140° -ig desztillál át, a másodikban azt, a mi 140° -on túl, egészen 170° -ig, végül a harmadikban azt, a mi ezen is felül, 200° -ig, desztillál át. Most az eredeti desztilláló lombik helyébe az első (140° -ig) átdesztillált részletet tartalmazó gyűjtőlombikot teszszük, a másik két gyűjtőlombikot is új lombikokkal cseréljük fel és az első frakciót egyes, üres gyűjtőbe addig desztilláljuk, míg a hőmérő 140° -ot mutat. Ekkor a desztillálást megszakítjuk és a desztilláló lombikba a második frakciót (140° — 170° -ig) beöntvén, oly módon desztillálunk tovább, hogy a 140° -ig átpárolgó részt az első gyűjtőben, az ezen túl átmenő részteket pedig, egy üres, második gyűjtőben gyűjtjük össze. Ha a hőmérő 170° -ot mutat, a desztillálást ismét megszakítjuk; a harmadik frakciót (170° — 200° -ig) is a desztilláló lombikba öntjük és tovább desztillálunk, midőn egészen 200° -ig emeljük a gőzök hőmérsékletét. E közben három frakciót különítünk el. Az így kapott három új frakció közül az elsőt mellőzhetjük, akár el is önthetjük; a másodikat újra desztilláljuk és a 170° -on túl átpárolgó részeket a harmadik frakciót tartalmazó lombikban gyűjtjük össze, végül ezt a harmadik részletet ledesztilláljuk és a 195 — 205° között átdesztilláló gőzöket, melyek benzoylchloridból állanak, összegyűjtjük. A termelési hányad, a frakcionálás gondosabb, vagy kevésbé gondos kivitele szerint, 70 — 90% között változik.

Vegyfolyamat.

Az acetylchlorid előállításánál említettem (62-ik oldal), hogy az aromás savgyökchloridok aromás carbonsavakból, phosphorpentachlorid segítségével állíthatók elő. A reakció lefolyása következő:



Minthogy a benzoylchloridot a létesült phosphoroxichloridtól frakciós desztillálás útján kell elválasztanunk, az előállított termék sohasem egészen tiszta, hanem mindig tartalmaz, legalább nyomokban, phosphoroxichloridot.

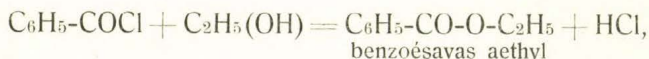
A vegyület azonosságának megállapítása és jellemző reakciói.

A tiszta benzoylchlorid szintelen, szúrós szagú folyadék, mely 199^o-on forr s fajsúlya 0^o-on 1.2324; víz (forró víz), alkohol és éther elbontják. Tulajdonságaiban, reakcióiban azonos az acetylchloriddal, azzal a különbséggel, hogy amannál kevésbé bomlékony, nevezetesen hideg víz alig hat rá.

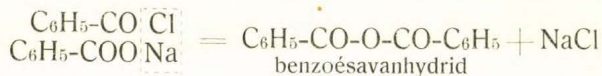
1. kísérlet. Fél cm³ benzoylchloridhoz 5 cm³ vizet öntünk és összerázzuk: a benzoylchlorid szemmel láthatólag nem változik, a reakció csak nagyon lassan következik be. (Az acetylchlorid a 63-ik oldalon leírt kísérlet szerint, vízzel azonnal, hevesen átalakul.) Csak ha az elegyet huzamosabb ideig melegítjük, áll be a hatás, melynek eredménye benzoésav és sósav:



Egyébként a benzoylchlorid származékai ugyanazon reakciók szerint létesülnek, mint a hasonló acetylszármazékok; így például alkoholokkal összetett éterek:



szénhidrogénekkal ketónok (lásd a következő készítményt), aliphás és aromás carbonsavak sóival savanhydridek keletkeznek;



Ammóniával a benzoylchlorid — éppen úgy, mint az acetylchlorid — savgyökamidot létesít:



2. kísérlet. Porcelláncsészében 5 g. benzoylchloridot 10 g. finoman porított ammóniumcarbonáttal, üvegpálcza segítségével, jól össze-

keverünk és vízfürdőn addig melegítjük, míg a benzoylchlorid szaga többé nem érezhető. Ezután az elegyet vízzel felhígítjuk, vákuumszűrőn leszűrjük, kevés vízzel mossuk és a szűrőn visszamaradó benzamidot vízből átkristályosítjuk. A vegyület gyöngyházfényű lemezekben kristályosodik, melyek 128—130^o-on olvadnak és forró vízben könnyen oldódnak.

19. Friedel-Craft-féle ketónszintézis.

Példa: Benzophenon (diphenylketon) benzolból és benzoylchloridból, aluminiumchlorid közvetítésével.

Képlete: $C_6H_5 - CO - C_6H_5$.

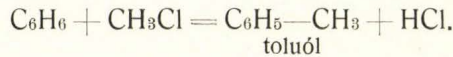
Előállítás.

Száraz lombikban 60 g. benzolt, 60 g. benzoylchloridot és 200 cm³ széndiszulfidot elegyítünk és ehez kis részletekben és időközökben 60 g. frissen készített, finoman porított aluminiumchloridot adagolunk,* melyet előzőleg dugóval elzárt kémcsőben mértünk le. Adagolás közben a lombik tartalmát többször felrázzuk. Ezután a lombikot hosszú, visszacsapegő hűtővel szereljük fel és 50^o-os vízfürdőben (a lombikot úgy állítjuk a fürdőbe, hogy annak fenekét ne érintse, de mégis minden oldalon víz vegye körül) addig melegítjük, míg a hűtőből sósavgáz már alig távozik el, a mi rendszerint 3—5 órai melegítés után következik be. Ennek megtörténtével a széndiszulfidot lefelé vezető hűtőn keresztül, meleg vízfürdőn, láng nélkül, ledesztilláljuk, a maradékot pedig óvatosan nagyobb lombikba öntjük át; a lombik falaira tapadt részecskéket vízzel öblítjük ki és ezt a főtömeghez öntjük. Miután az elegyhez 20—25 cm³ tömény salétromsavat tettünk, a lombikba, dugó alkalmazása nélkül, térdalakban meghajlított csövet akasztunk, mely kevéssel a lombik feneké fölé végződik s ennek segítségével, fél órán át, élénk vízgőz-áramot hajtunk keresztül a folyadékon. Kihülés után a maradékot, rázás közben, étherrel oldjuk ki, az étheres oldatot vízzel többször mossuk, megsűrjük és hígított nátronlúggal összerázva tisztítjuk, melyet azután az étheres oldattól, választó tölcserben ismét elválasztunk. Utóbbit calciumchloriddal megszáritjuk és az éther elpárologtatása után visszamaradó benzophenont frakcionáló lombikból, melynek meghosszabbított, bő, gőzvezető csöve lehető alacsonyan van alkalmazva, olajfürdőn, hűtő nélkül, ledesztilláljuk. Ha a gyűjtőt vízzel vesszük körül, a belecsepegő benzophenon azonnal kristálytömeggé merevedik. Termelés 60—70 g.

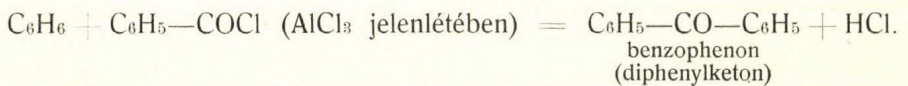
* Előállítását lásd alább.

Vegyfolyamat.

A 15-ik készítmény kapcsán már volt szó a Friedel-Craft-féle reakzióról homológ, aromás szénhidrogének előállítására. Ezen reakció, mint láttuk (210-ik oldal), abban áll, hogy aromás szénhidrogénre, például benzólra, aluminiumchlorid jelenlétében, alkylhalidot engedünk hatni:

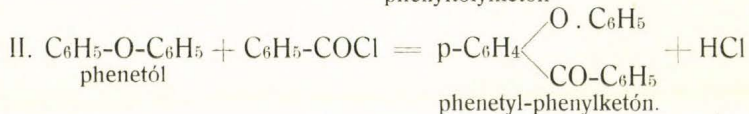
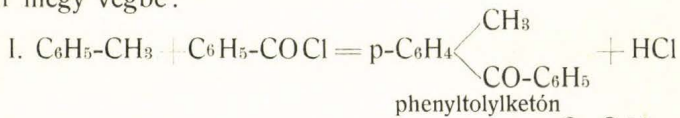


Ha ezen egyenletben az alkylchloridot savgyökchloriddal helyettesítjük, akkor olyan vegyfolyamat megy végbe, a melyet Friedel-Craft-féle *ketónszintézis* elnevezés alatt ismerünk s melyet az előállítási példában leírt benzophenonra nézve a következő reakcióegyenlettel fejezhetünk ki:



Ez a reakció sokkal fontosabb, mint a vele lényegileg azonos szénhidrogén-szintézis: 1. mert utóbbi ismét szénhidrogént eredményez, mely gyakran tovább hat, a mi a termelési hányad rovására megy; 2. mert nem ritkán izomer vegyületek keletkeznek, melyeket egymástól elválasztani nehéz; és végül 3. mert az aluminiumchlorid egyes esetekben alkylgyököt is választ le, mely új vegyhatásba lép s nem kívánt, nehezen szétválasztható elegyeket eredményez. *Ezzel szemben a ketonszintézis a legkülönbözőbb változatokban alkalmazható, úgy hogy egyazon reakciót számos, különböző vegyület előállítására felhasználhatjuk, s ezen vegyületekből megint, könnyű szerrel, további új származékokat létesíthetünk.*

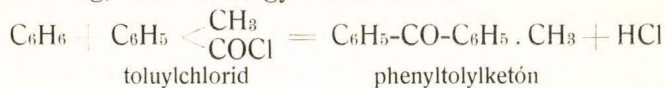
Igy mindenekelőtt a benzol helyett homológ, aromás szénhidrogént, továbbá phenoléthereket használhatunk fel, a reakció ezekkel is simán megy végbe:



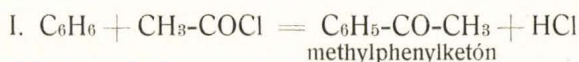
Ilyen esetekben, mint látható, a savgyök (C₆H₅-CO-) az alkylgyökhöz viszonyítva, mindig p-helyzetű; o-helyzetbe csak akkor kerül, ha a p-helyzet már el van foglalva.

A benzoylchlorid helyettesíthető:

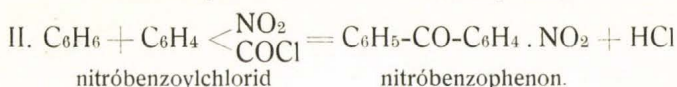
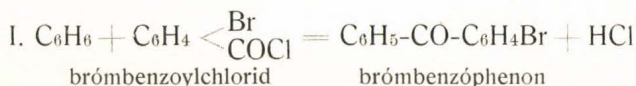
1. Homológ, aromás savgyökchloriddal:



2. Aliphás savgyökchloriddal (például acetylchloriddal) és ennek homológ vegyületeivel, valamint savgyökchloridszármazékokkal:

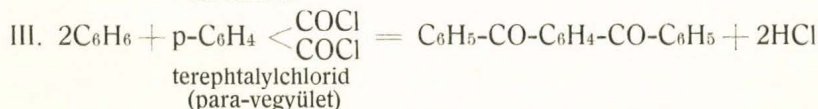
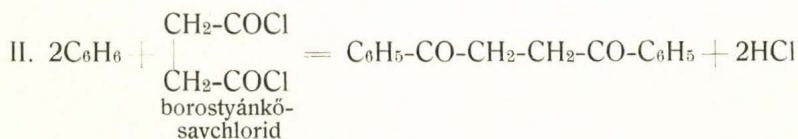


3. Helyettesített savgyökchloriddal:

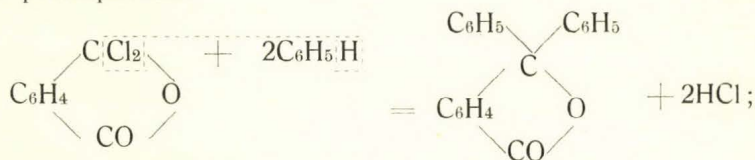


melyek halogént, nitrógyököt, sulfógyököt, stb. tartalmazó ketónokat létesítenek.

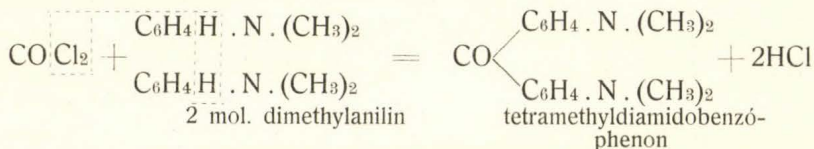
4. Kétbázisú savgyökchloridokkal, melyeknek legegyszerűbb képviselője, a carbonylchlorid (15/II. számú aliphás készítmény), benzóphenont, a többiek diketónokat eredményeznek, például:



Ha hasonló körülmények között, a phtálsavanhydrid chloridja (lásd a 12-ik készítményt) hat a benzóltra, előáll a fluoreszceinfestékekre nézve fontos phtalophenon:



ehez hasonló, de gyakorlatilag is nagy jelentőségű ketón, a tetramethyldiamidóbenzóphenon (Michler-féle ketón), mely szintén a Friedel-Craft-féle reakció szerint létesül, ha dimethylanilinra, aluminiumchlorid jelenlétében, carbonylchlorid hat:

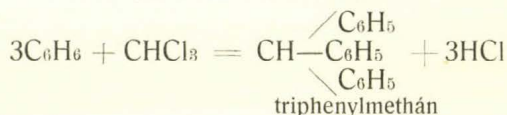


Ez a ketón a fuchsin csoportjába tartozó festékek előállításánál alkalmazható. (Lásd a 25-ik készítményt.)

Mindezekkel a reakciókkal a Friedel-Craft-féle szintézis szerint előállítható vegyületek sorát korántsem merítettük ki. Helyettesíthetjük ugyanis a savgyökchloridot olyan aromás chloridokkal is, a melyekben a halogén az oldallánc hidrogénjének helyét foglalja el, például benzylchloriddal:

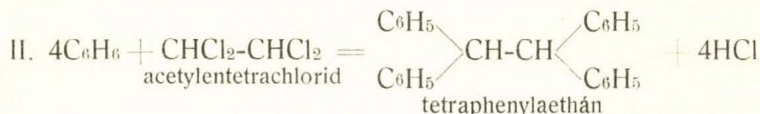


vagy aliphás chloriddal, például chloroformmal:

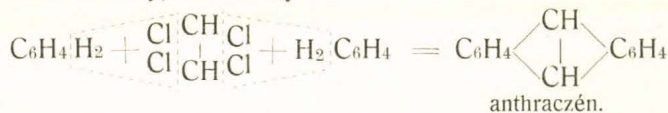


Mint látható, ezek a reakciók is nagyon fontos testeket eredményeznek, melyeknek (főleg a triphenylmethánnak) származékai, szintén a festékiparban használhatók.

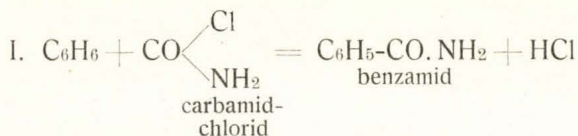
De még tovább is mehetünk: a már fentemlített, kétbázisú savgyökchloridokhoz hasonlóan alkalmazhatjuk a szénhidrogének di- és tetrachloridjait is, melyek ekkor két, illetőleg négy molekula benzólráhatnak:



Ez az utóbbi reakció, némileg módosított körülmények mellett, anthracént (28-ik készítmény) eredményez:



A Friedel-Craft-féle szintézis, közvetve, aromás carbonsavak előállítására is szolgál, mert segítségével előállíthatók a savgyökamidok, melyekből hidrolízis útján a sav létesíthető. Így például, ha benzólrá, aluminiumchlorid jelenlétében, carbamidchlorid hat, benzamid létesül, mely vízzel, illetőleg lúgokkal benzoésavat eredményez:



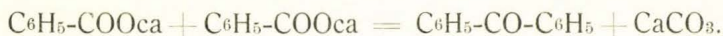
Mindezekből a Friedel-Craft-féle szintézis nagy fontossága nyilvánvaló. Összegezve a fentieket, megállapíthatjuk, hogy ez a reakció legtöbb, úgy tisztán aromás, mint vegyes (aromás és aliphás) szénhidrogéneknek, ketónoknak, továbbá közvetve, aromás carbonsavaknak, s némely többgyűrűs, aromás szénhidrogénnek előállítására is, gyakorlatilag alkalmazható.

Sajátságos, hogy az aluminiumchlorid hatásának mibenlétét, noha kétségtelen, hogy ez a felsorolt reakciókban, kivétel nélkül, nagyon fontos szerepet visz, eddig pontosan megállapítani nem sikerült. Valószínű azonban, hogy az aluminiumchlorid az aromás szénhidrogénnel kettős (összetett) vegyületeket létesít (74-ik oldal), melyek a reakciót megindítják.

Aromás ketónok előállítására, az említett szintézisen kívül, még két fontosabb módszer áll rendelkezésünkre: Az egyik a Merz-féle eljárás, mely abban áll, hogy benzoésavra, phosphorpentoxid jelenlétében, benzólt engedünk hatni:



mely tehát, vízelvonáson alapszik; a másik, a ketónok előállítására általánosan alkalmazható eljárás (101-ik oldal), t. i. aromás carbonsavak calciumsóinak magukban, vagy vegyesen való desztillálása:

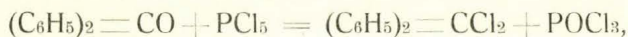


A vegyület azonosságának megállapítása és jellemző reakciói.

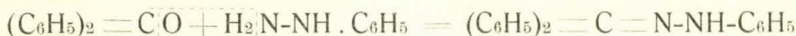
A benzophenon szintelen, rhombos prizmákban kristályosodik, 49^o-on olvad és 197^o-on forr. A legegyszerűbb, tisztán aromás ketón, melyen az összes, ketónokra jellemző tulajdonságok felismerhetők. Így redukálható a másodrendű, aliphás alkoholokhoz hasonló benzhydróllá:



phosphorpentachloriddal dichloridot:



phenylhydrazinnal hydrazónt (ketózhidrazónt):

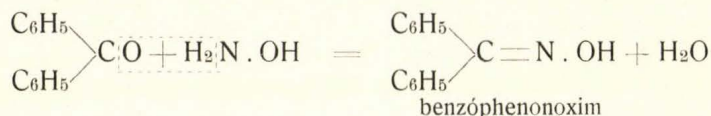


stb. létesít.

Káliumhydroxiddal ömlesztve, benzóltra és benzoésavra bomlik:

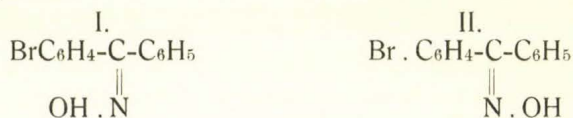


Hydroxylaminnal — épen úgy, mint az aliphás aldehidek és ketónok, oxim-ot létesít:

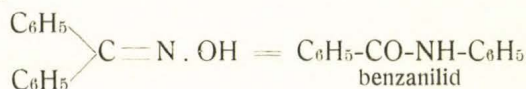


1. kísérlet. 4 g. benzophenont 30 cm³ alkoholban feloldunk, ehhez hűtés közben, 3 g. sósavas hydroxylaminból és 10 cm³ vízből, valamint 7 g. káliumhydroxidből és 14 cm³ vízből készített oldatokat öntünk és az elegyet, visszacsepegő hűtővel felszerelt lombikban, vízfürdőn, három órán át, hevítjük. Ezután 100 cm³ vizet öntünk hozzá, összerázzuk, a reakcióban részt nem vett ketónról a folyadékot leszűrjük hígított kén-savval gyengén megsavanyítjuk, mire az oxim leválik; ezt alkoholból átkristályosítjuk. A vegyület szintelen kristályokat alkot, melyek 140^o-on olvadnak.

Elméletileg fontosabbak az aszimmetriás ketónok oximjai, mert ezeknek legnagyobb része, két stereoizomer módosulatban (161-ik oldal) ismeretes. Ilyen aszimmetriás ketón például, a brómbenzophenon BrC₆H₄-CO-C₆H₅, mely hydroxylaminnal a következő két stereoizomer módosulatot létesíti:

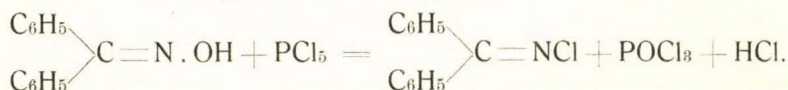


Ha oximra, például a szóban forgó benzophenonoximra phosphor-pentachlorid hat, anilid (benzanilid) létesül (Beckmann-féle atóm-áthelyezkedés):

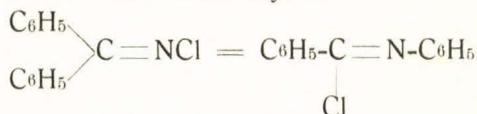


A reakció egyes szakaszai valószínűleg a következők:

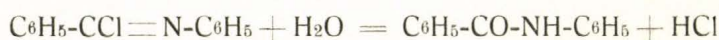
Először az OH-gyököt chlór helyettesíti:



Az így létesült vegyület azonban kevésbé állandó, miért is atómjai áthelyezkednek, imidchloridot eredményezve:



mely végül vízzel benzanilidot létesít:



2. kísérlet. 2 g. benzóphenonoximot kevés víztől és alkoholtól mentes etherben (208-ik oldal) feloldunk, 3 g. finoman porított phosphorpentachloridot adagolunk hozzá, azután az éthert ledesztilláljuk és a maradékot, hűtés közben, vízzel elegyítjük, mire a benzanilid kiválik. Ezt alkoholból átkristályosítjuk; olvadáspontja 163° .

Víztől mentes aluminiumchlorid előállítása. Minthogy víztől mentes aluminiumchloridot nem mindenhol, frissen készített, jó minőségű készítményt pedig nagyon ritkán lehet kapni, legczélszerűbb, ha azt magunk, a laboratóriumban állítjuk elő, annál is inkább, mert az eljárás egyszerű és tiszta, jó terméket eredményez.

Az előállítás következő módon történik: 2 cm. belső átmérőjű, az égető kemenczének megfelelő hosszú káliüvegcsőnek az egyik végét 15—20 cm. hosszúságban vékony csővé kihúzzuk, míg a másik végét azbesztpapirossal csavarjuk körül, s erre egy 30 cm. hosszú, 4 cm. belső átmérőjű vascsövet szorosan ráhúzzuk, a végére forrasztott, 2 cm.-es, szűkebb nyakrész segítségével. A vascső másik végét átfúrt parafadugóval zárjuk el, melynek furatába lehetőleg bő üvegcsövet erősítünk, mely a kürtöbe vezet. Mielőtt a készüléket ily módon összeállítanók, a káliüvegcsövet megtöltjük úgy, hogy a cső szűkebb részébe laza azbesztdugót tolunk, azután a csövet, átmérőjének fele magasságáig, szárítószekrényben, 120° -on megszáritott aluminiumkásával, végig megtöltjük s másik végét is lazán bedugaszoljuk azbesztdugóval. Miután a cső végét, a gyűjtő gyanánt szolgáló vascsővel légmentesen összeköttöttük, a csövet az égető kemenczére helyezzük. Ezután a csövön keresztül sósavgáz-áramot vezetünk, melyet legczélszerűbben Kipp-féle készülékben, olvasztott szalmiákból, tömény kénsavval fejlesztünk, s két, kénsavval megtöltött mosópalaczkon keresztül hajtva, megszáritunk. Megjegyzendő, hogy a gázáramnak *nagyon élénknek* kell lennie, annyira, hogy a mosópalaczkokban az egyes buborékokat számlálni ne lehessen; ne csökkentsük az áramot akkor sem, ha az elvezető csőből fehér füst tödulna ki, az aluminiumchlorid legnagyobb része, ennek daczára a vascsőben gyűl össze, míg ha a gázáram lassú, az üvegcső okvetlenül eltömődik és a kísérletet rendszerint újra kell kezdeni. Arra is ügyeljünk, hogy a mosópalaczkok ne legyenek túlságos kicsinyek, különben az élénk gázáram a kénsavban erős habzást idéz elő.

Miután a levegőt a készülékből teljesen kihajtottuk, a mit azon ismerünk fel, hogy az elvezető csőből kiáramló gázt, a víz tökéletesen elnyeli (az elvezető cső végét kaucsukcsővel kötjük össze, s ennek végét időről időre, vízzel telt főzőpohárba tartjuk), a csövet, haladéktalanul, egész hosszában egyszerre melegítjük, előbb kis lángokkal, melyeket lassanként erősbitünk. (Óvakodni kell attól, hogy a csövet hevítsük, mielőtt a levegőt teljesen eltávolítottuk belőle, különben durranógáz fejlődhetik, mely robbanásokra adhat alkalmat). Az üvegcsőnek az a vége, mely a vascsőbe vezet, lehető rövid legyen, egyébként benne aluminiumchlorid kristályosodik ki, mely a készüléket eltömné.

Bizonyos hőfokon észreveszszük, hogy az üvegcsőben fehér aluminiumchloridgőzök keletkeznek, melyek a vascsőben megsűrűsödnek. Ha ez utóbbi időközben nagyon is fölmelegednék, hideg vízzel megnedvesített szűrőpapirossal, vagy kendővel csavarjuk körül, melyet időnként megújítunk. A reakciót befejezettnek tekinthetjük, ha az aluminium az üvegcsőből, kevés sötét

színű maradék hátrahagyásával, egészen eltűnt. Ekkor a lángokat eloltjuk, a gyűjtő gyanánt szolgált vascsövet leveszszük és azután a gázáramot is elzárjuk. Az alumíniumchloridot haladéktalanul, tökéletesen légtől mentesen záró palaczkba, még czélszerűbben exsikkátorba, hosszabb időre pedig beolvasztott üvegcsőbe teszszük el.

Minthogy a kísérlet sikerülte a fennebbieken kívül főképpen attól függ, hogy a készülék minden része tökéletesen száraz-e, erre a körülményre már az eljárás kezdete előtt figyelemmel kell lennünk.

20. Perkin-féle fahéjsav-szintézis.

Példa: Fahéjsav benzaldehydből és eczetsavból.

Képlete: $C_6H_5-CH=CH-COOH$.

Előállítás.

Minthogy az előállításhoz lehetőleg friss kiindulási anyagokra van szükségünk, a kísérlet megkezdése előtt, 50—60 g. benzaldehydet és 80—100 g. eczetsavanhydridet desztillálunk és a nyert párlatokat használjuk fel.

A benzaldehydből 40 g.-ot, az eczetsavanhydridből 60 g.-ot, 20 g. finoman porított, víztől mentes nátriumacetáttal,* lombikban elegyítünk, a lombikot 80 cm. hosszú, visszacsepegő csővel látjuk el és 8—10 órán keresztül, olajfürdőben, 180⁰-ra hevítjük. Ha a hevítést egy nap alatt nem lehetne befejezni, a visszacsepegő cső felső nyílását, éjjen át, calciumchloridos csövecskével zárjuk el. A reakció befejeztével a forró elegyet nagyobb lombikba öntjük, a maradékot vízzel utána öblítjük és addig hajtunk át rajta vízgőzt, míg az benzaldehydet többé nem ragad magával. A lombikban a fahéjsav, kevés olajos tisztátalanság mellett, oldatban marad. Ezt néhány darabka csontszénnel (187. oldal) még rövid ideig forraljuk, azután leszűrjük és kihűtjük, miközben a fahéjsav fénylő leme-

* A víztől mentes nátriumacetátot következő módon készítjük: A kristályos sót, mely 3 molekula kristályvizet tartalmaz, lapos, vas- vagy nikkelcsészében, B u n s e n-féle lámpa felett hevítjük. A só először kristályvizében olvad meg, a további hevítésnél sok vízgőz távozik el és a sőtömeg ismét megmerevedik, feltéve, hogy a sót nem túlságos erős lánggal és nem túl gyorsan hevítettük. A víz utolsó nyomainak eltávolítása czéljából, a csészét végül, nagyobb lánggal, a lámpát ide-oda mozgatva, hevítjük, míg a megmerevedett tömeg ismét megolvad. E közben ügyelni kell, hogy túl ne hevítsük, különben a sőtömeg elszéneseedik. Ha tehát a tömeg elszénesedését, vagy éghető, kellemetlen szagú gázok fejlődését észlelnők, a hevítést azonnal abba hagyjuk. Ha az olvadék 50—60⁰-ra lehült, a csészéből késsel, vagy más alkalmas feszítő eszközzel eltávolítjuk, megmelegített porcellánmozsárban, gyorsan finom porrá törjük, s haladéktalanul jól záró palaczkba, vagy exsikkátorba teszszük. A só szerlelett vízszívó. Hosszabb ideig félretéve, még jól záró palaczkban is vizet vesz fel, azért czélszerű, az előállítás után, lehetőleg rövid idő múlva, felhasználni, a régebben készített sót pedig, felhasználás előtt újra víztől mentesíteni.

zekben kiválik; ezeket leszűrjük és forró vízből mégegyszer kristályosítjuk. Termelés 25 g.

Vegyfolyamat.

A Perkin-féle reakció két szakaszban folyik le: először a nátrium-acetát az aldehiddel kapcsolódik s azzal phenyltejsavas nátriummá egyesül:



mely az eczetsavanhydrid hatására 1 molekula vizet veszít, miközben fahéjsavas nátrium létesül:



Látni tehát, hogy nem az eczetsavanhydrid, hanem a nátriumacetát az, mely a benzaldehdyre hat.

A Perkin-féle szintézis sok változatban alkalmazható. Így a benzaldehyd helyett homolog aromás aldehidekből, továbbá nitró- és oxyaldehidekből, a nátriumacetát helyett homolog propionsavas, vajsavas, stb. nátriumból is kiindulhatunk. Haloidsavakkal, például chlőreczetsavval is végezhető a reakció, mely ez esetben chlőrfahéjsavat eredményez:



A tisztán aliphás savak helyett, aromás savakat is használhatunk, például phenyleczetsavat:



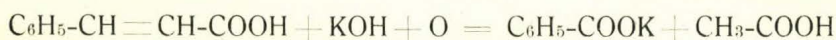
Végül, még a benzaldehdyt is helyettesíthetjük benzalchloriddal:



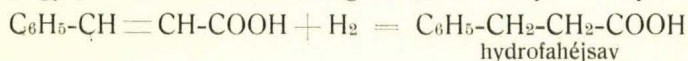
Ez utóbbi eljárást nagyban is alkalmazzák, mert a benzalchlorid tetemesen olcsóbb, mint a benzaldehyd.

A vegyület azonosságának megállapítása és jellemző reakciói.

A fahéjsav fénylő tűkben, vagy prizmákban kristályosodik, 133⁰-on olvad és 300⁰-on forr. Oxidálva, benzoésavat, káliumhydroxiddal összeolvasztva, benzoésavat és eczetsavat létesít:

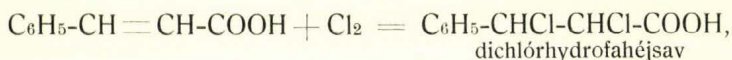


Mint sav, a többi carbonsavakhoz hasonlóan, sókat, chloridot, amidot, észtert, stb. alkot; mint telítetlen vegyület, könnyen létesít addicziós terméket; így például két atóm hidrogénnel, simán hydrofahéjsavat létesít:

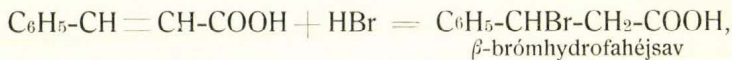


Kísérlet. Dugóval elzárható hengerüvegen, 10 g. fahéjsavra 75 cm³ vizet öntünk és addig adagolunk hozzá erősen hígított nátronlúgot, míg a sav feloldódik és az oldat éppen lúgos kémhatású. Ha e közben fahéjsavas nátrium csapódnék ki, ez annak a jele, hogy túlságosan sok nátronlúgot használtunk. Az elegyhez, kis részletekben, 200 g. 2^o/_o-os nátriumamalgámot* teszünk, s miután az feloldódott, még rövid ideig a vízfürdőn melegítjük. Azután a vizes folyadékot a kiválott higanyról leöntjük és sósavval megsavanyítjuk, mire a hydrofahéjsav sűrű olaj alakjában leválik. Erről a vizet leöntjük és az edényt jég közé állítva, az olajat üvegpálczával addig dörzsöljük, míg kristályos tömeggé merevedik. A terméket máztalan agyaglapra szétterítve, kisajtoljuk, s vízből átkristályosítjuk. Termelés 8—9 g. Olvadáspontja 47°. A kristályosításnál, a feloldáshoz használt víznek nem szabad nagyon forrónak lenni, mert különben a vegyület, alacsony olvadáspontjánál fogva, könnyen olajszerű halmazállapotban válik ki.

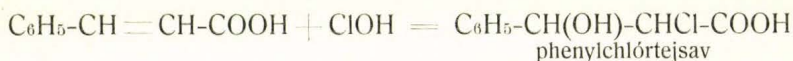
Hidrogéнен kívül, a fahéjsav egyesül chlórral, brómmal:



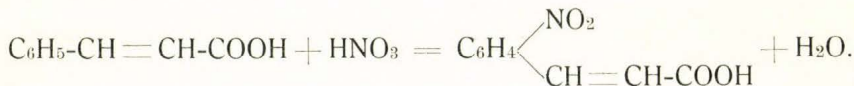
hidrogénchlóriddal, hidrogénbromiddal, hidrogénjodiddal:



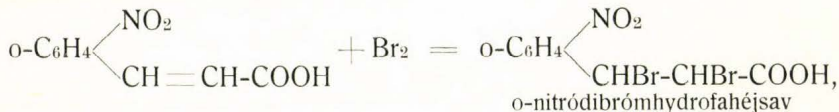
továbbá alchlórossavval is:



A benzólgyök hidrogénjeinek helyét, chlór-, nitró- és amidógyökök foglalhatják el. Legfontosabb ezen származékok közül a nitrófahéjsav, mely akkor létesül, ha fahéjsavra salétromsav hat:

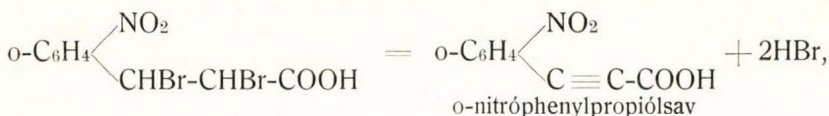


A reakció o- és p-nitrófahéjsavat eredményez, melyek egymástól könnyen elválaszthatók. Ha az o-nitrófahéjsavra brómot engedünk hatni, előáll az o-nitródibrómhydrofahéjsav:



mely alkoholos káliumhydroxiddal forralva, két molekula hidrogénbromidot választ le, mi mellett o-nitróphenylpropionsavvá alakul át:

* Előállítását lásd alább.



ez pedig redukálva indigót létesít. (Lásd a 29-ik készítményt.)

A fahéjsavval stereoisomer az ú. n. *allofahéjsav*, mely a cocalevelekből állítható elő, 68^o-on olvad és könnyen fahéjsavvá alakul át. Az izomeria a „rotációs stereoisomerián“ alapszik (163-ik oldal), s valószínűleg az allofahéjsav a síkban szimmétriás „sin“-alakot, a fahéjsav pedig a tengely iránt szimmétriás „anti“-alakot képviseli:

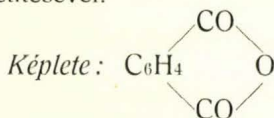


Ismeretes végül egy harmadik, fizikailag izomer (dimorf) alak is, az ú. n. izomerfahéjsav, mely 59^o-on olvad s csupán hosszabb ideig való állás közben is, allofahéjsavvá alakul át.

Nátriumamalgám előállítása. A higanyt porcellánmozsárba öntjük, a nátriumot 1—1.5 cm. átmérjű lemezekre vágjuk, ezeket hegyesre kihűzött üvegpálczára felszúrjuk, s gyors egymásutánban a higanyba mártjuk, miközben a fémet, a mozsárütővel, az edény fenekére nyomjuk el. Ugy is járhatunk el, hogy a higanyt porcellánserpenyőben, vízfürdőn, 60—70^o-ra felmelegítjük s üvegcső segítségével, borsó nagyságú nátriumdarabokat mártunk bele, melyeket szintén leszorítunk az edény fenekére. Minthogy a reakció többé-kevésbé heves, a higanygőzök pedig szerfölött mérgesek, az *eljárást fülke alatt kell végezni és szemünket biztonsági szemüveggel, kezeinket pedig jó bőrkeзtyűvel kell védenünk.*

21. Kétbázisú aromás savanhydrid előállítása.

Példa: Phtálsavanhydrid naphtalinból és kénsavból, merkurisulfát közvetítésével.



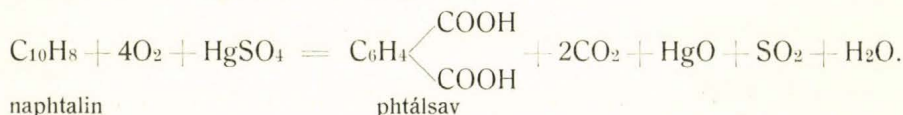
Előállítás.

Porcellánserpenyőben 100 g. porrátört naphtalint 50 g. szintén porított merkurisulfáttal elegyítünk, 1500 g. tömény kénsavat öntünk rá, elkeverjük és gyengén melegítjük, míg a naphtalin feloldódik. Ezután az oldatot nagyobb, bő és hosszú szárú retortába öntjük, melyhez, gyűjtőgyanánt, jeges vízzel hűtött lombikot kapcsolunk és légfürdőben (8-ik rajz), vagy

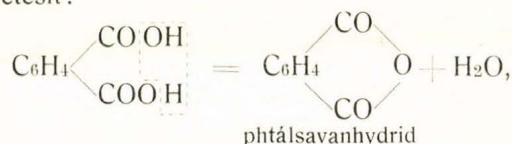
cezélszerűbben, az 5-ik rajzban bemutatott gázkályhán, óvatosan tovább hevítjük. 200^o-on az oxidálás megkezdődik, s 250^o-on az oxidálási folyamat világosan észlelhető; a sötét színű kénsavas oldatból kéndioxid és széndioxid fejlődik, melyek a gyűjtőn keresztül, az elvezető csövön át a fülke kéményébe távoznak. A hőmérsékletet 300^o-ra és még valamivel magasabbra emeljük, és a hevítést addig folytatjuk, míg a retorta tartalma egészen megsűrűsödik. A phtálsavanhydrid, valamint kevés phtálsav, kénsav és némi sulfóphtálsav, vízzel együtt, átdestillálnak, mi mellett az anhydrid legnagyobb része a retorta csövében rakódik le; kis része, a phtálsavval együtt, a hűtött gyűjtőben válik ki. Ez utóbbit, üvegyapoton át, leszűrjük, hideg vízzel mossuk, hogy belőle a kénsavat eltávolítsuk, azután szárító szekrényben, könnyedén befedett csészében, 70—80^o-on szárítjuk és a retorta csövében lerakódott és onnét valamely alkalmas eszközzel, például üvegpálczával kikapart anhydrid főtömegével egyesítve, az egészet a 73-ik rajzban látható, szublimáló készülékben, olajfürdőben szublimáljuk, miközben a jelenlevő phtálsav is anhydriddé alakul át. Termelés 20—25 g.

Vegyfolyamat.

A naphtalinnak phtálsavvá való oxidálásánál végbemenő reakció, főleg a merkurisulfátnak szerepe, pontosan nem ismeretes, noha ez utóbbinak jelenléte kétségtelenül nagyon fontos, mert merkurisulfát nélkül, a termelési hányad felett alacsony, egyes esetekben, gyakorlatilag számba sem vehető. Legvalószínűbb, hogy míg egyrészt a kénsav a naphtalint phtálsavvá és széndioxiddá oxidálja, addig a merkurisulfát mercuri-oxidra, kéndioxidra és oxigénre bomlik, mely utóbbi a naphtalin két fennmaradt hidrogénjét, víz alakjában, köti le:



A phtálsavnak kisebb része változatlanul átdestillál a gyűjtőbe, legnagyobb része azonban a hő hatására, 1 molekula vizet veszít és phtálsavanhydridet létesít:



mely a retorta gőzvezető csövébe szublimál.

Ezekon kívül még mellékreakciók (sulfóphtálsav képződése) is mennek végbe.

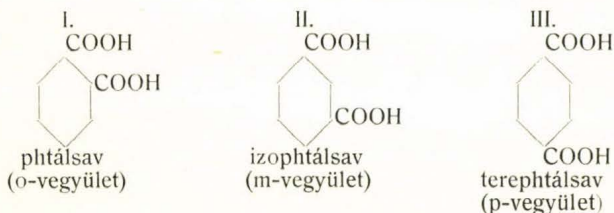
A naphtalinon kívül előállítható a phtálsav, a benzólnak mindazon ortó-biszármazékaiból, melyeknek oldallánczai olyan szénatómokat tartalmaz-

nak, a melyek közvetlenül a benzólgyűrű szénatómjaival vannak kapcsolva. Ilyenek az összes naphthalin és anthraszénszármazékok, az o-xylol, o-toluylsav, stb.

A vegyület azonosságának megállapítása és jellemző reakciói.

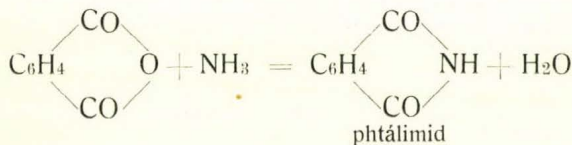
A phtálsav rövid prizmákban, vagy lemezekben kristályosodik, melyek forró vízben, alkoholban és étherben könnyen oldódnak és 213⁰-on olvadnak. Ha a phtálsavat olvadáspontja fölé hevítjük, anhydriddé alakul át. A phtálsavanhydrid nagyon szépen kifejlődött, hosszú, tűalakú kristályokat alkot, 128⁰-on olvad és 284⁰-on for; kitünően szublimál. A tiszta vegyületnek, ha azt sok, forró vízben feloldjuk és báriumchloridot csep-pentünk hozzá, kénsavreakciókat mutatnia nem szabad. Gyakorlatilag fontos szerepe van az eozinfestékek előállításánál. (26-ik készítmény.)

A phtálsav ortó-dicarbonsav; ez következik a benzól ortó-biszár-mazékaiból való előállításából. Ismeretesek a meta- és para-vegyületek is, az izophtálsav és a terephtálsav, melyek előbbivel izomerek. Az izophtálsav meta-xylolból, a terephtálsav para-xylolból állítható elő. E szerint tehát három phtálsav van a következő szerkezeti képletekkel:

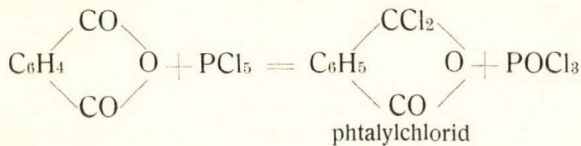


A két utóbbi főleg azáltal különböztethető meg egymástól, hogy az izophtálsav báriumsója vízben könnyen, a terephtálsav báriumsója pedig nehezen oldódik.

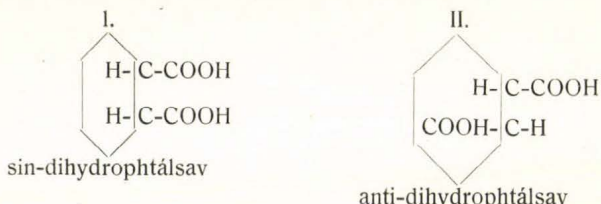
A phtálsavanhydrid közvetlen származékai, phtálimid, mely amóniának phtálsavanhydridre való hatásakor létesül (lásd a 29-ik készítményt):



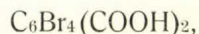
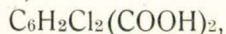
továbbá a phtalylchlorid, mely phosphorpentachlorid hatására áll elő, valószínűleg a következő reakcióegyenlet szerint:



A phtálsav származékai között elméletileg fontosak a Baeyer Adolf által fölfedezett hydrophptálsavak, melyek több stereoizomer módosulatban ismeretesek. Öt dihydrophptálsav (2 stereoizomer), négy tetrahydrophptálsav (2 stereoizomer) és két hexahydrophptálsav (mindkettő stereoizomer) van. A stereoizomeria a szénatómok konfigurációján alapszik (rotációs stereoizomeria, lásd a 162-ik oldalon); e szerint például a két stereoizomer dihydrophptálsav szerkezeti képlete a következő:



A helyettesítési termékek közül fontosak a di- és tetrachlór, illetve brómphptálsavak,



melyeket eozinfestékek gyártására alkalmaznak, továbbá a nitró-, amidó-, sulfó- és oxiphptálsavak, melyek azonban inkább csak elméletileg érdekesek. Mindezeknél a helyettesítő gyökök, természetesen a benzólgökök hidrogénjeinek helyét foglalják el.

22. Naphtalinszármazékok előállítása.

I. példa: β -naphtalinsulfósavas nátrium naphtalinból és kénsavból.

Képlete: $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$.

Előállítás.

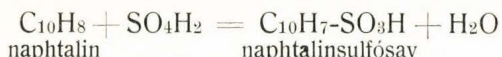
50 g. finoman porított naphtalint, 60 g. tömény kénsavval elegyítünk és nyitott lombikban, olajfürdőben, négy órán át, 175—180°-ra hevítjük. A kissé lehült oldatot, keverés közben, óvatosan, 1 liter vízbe öntjük, a létesülő zavaros folyadékot, az edény fenekén összegyűlt nagyobb naphtalindarabokról, porcelláncsészébe öntjük, felforraljuk és 70 g. finoman porított, oltott mészből és kevés vízből készített mésztejjel közömbösítjük. Ezután, előzőleg megnedvesített szűrővászonon keresztül (195-ik oldal), forrón, gyorsan leszűrjük, a csapadékot forró vízzel kimossuk és a kendőt összehajtva, egy másik csésze felett erősen kifacsarjuk; a lecsepegő zavaros folyadékot megsűrjük és a főtőmeggel egyesítjük. Az így létesített oldatot csészében, szabad lángon, annyira bepároljuk, míg egy próba, üvegpálczával dörzsölve, kristálytömeggé merevedik; akkor az oldatot éjjen át állni hagyjuk, a kristályokban kiválatott β -naphtalinsulfósavascalciumot vákuumszűrőn leszűrjük, kevés vízzel egyszer mossuk és agyaglapra szétterítjük. A nátriumsó előállítására, a terméket forró vízben

feloldjuk és addig öntünk hozzá 50 g. nátriumcarbonátból készített tömény szódaoldatot, míg leszűrt folyadékpróba, nátriumcarbonáttal, többé nem létesít csapadékot. Ezután az elegyet kihűlni engedjük, a folyadékot a kiváltott calciumcarbonátról, vákuumszűrőn, leszűrjük, vízzel kimossuk és a szüredéket porcelláncsészében, szabad lángon, annyira bepároljuk, míg a forró folyadékból kristályok kezdenek kiválni. Most a folyadékot több órán át hidegen (nyáron jégszekrényben) állni hagyjuk, a kristályokat leszűrjük és az anyalúgot újlag bepárolva, a belőle kihülés után kiváltott kristályokat szintén leszűrjük s azokat az előzőleg talált kristályokkal egyesítve, vízfürdőn, száraz porcelláncsészében megszáritjuk. Termelés 65—70 g.

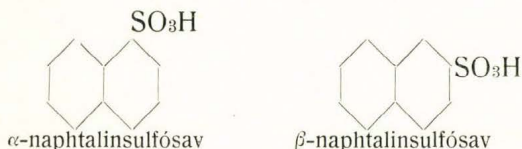
Vegyfolyamat.

Míg a benzólszármazékoknak benzólból való előállításakor, rendszerint a nitróbenzólból indulunk ki (129 oldal), addig a naphtalinból mindenek előtt, a sulfósavakat czélszerű előállítani, melyek azután kiindulási anyagai a többi naphtalinszármazékoknak.

A naphtalin-sulfósavak előállítása, elméletileg, nagyon egyszerű, mert csak naphtalint kell kénsavval hevíteni, midőn utóbbi a következő reakcióegyenlet szerint hat rá:



Gyakorlatilag azonban némiképpen bonyulttá teszi az eljárást az, hogy ilyenkor a naphtalinnál nem egy (mint a benzólnál), hanem két izomer sulfósav keveréke létesül, az α és a β -sulfósav:*



A szerint, hogy a hevítés minő hőfokon történik, hol az egyik, hol a másik sav van a keverékben, mennyiségileg túlsúlyban. 100^o-on hevítve, például, a keverék 4 rész α -savat és egy rész β -savat, 170^o-on való hevítésnél, 1 rész α -savat és 4 rész β -savat tartalmaz. Minthogy az előállítási példában β -naphtalinsulfósavat akartunk létesíteni, magas hőfokra (175—180^o-ra) hevítettünk, s ezért a létesített oldatban a β -sav volt túlnyomó. Mielőtt azonban a két sav elválasztásához láttunk volna, a főlös kénsavat kellett eltávolítani, s e czélból mésztejet öntöttünk az oldatba. A naphtalinsulfósavak ugyanis, éppen úgy viselkednek, mint a benzólsulfósavak (lásd ezt), azaz kénsavas sóik vízben oldódnak, míg a calcium-

* Az α és β jelzéseket illetőleg a naphtalinnál és származékánál, lásd a 132-ik oldalon mondottakat és ábrázoltakat.

sulfát csapadékot létesít, úgy hogy róla a sulfósavas-calcium oldata leszűrhető. A két sav elválasztásának alapja, most már az, hogy a két calcium-sónak vízben való oldhatósága lényegesen különböző, a mennyiben az α -sav sója könnyen, a β -sav sója pedig amannál körülbelül ötször nehezebben oldódik. Ha tehát az oldatot bepároljuk, legelőbb a nehezen oldódó β -só fog kikristályosodni, melyet ily módon, szűrés útján, az α -sótól elkülöníthetünk.

Ha a β -sav calciumsóját nátriumcarbonáttal forraljuk, a nátriumsó létesül:



Az α -só utolsó nyomainak eltávolítása céljából az oldatot nem pároljuk be egészen, hanem kétszer kristályosítunk belőle, mi mellett a szintén nehezebben oldódó β -naphtalinsulfósavas nátrium kiválik, míg az α -naphtalinsulfósavas nátrium az anyalúgban marad vissza.

A vegyület azonosságának megállapítása és jellemző reakciói.

A β -naphtalinsulfósavas nátrium lemezes, vagy daraszerű, kristályos só, olvadáspontja határozatlan (a tiszta vegyület 160° körül olvad), vízben meglehetősen oldódik. A szabad sav vízben nehezen oldódó lemezekben kristályosodik, melyet 101° körül olvadnak: az α -savval szemben főleg azért tűnik ki, hogy vízálló, míg amaz erősen vízszívó s a levegőn rövid idő múlva szétfolyik.

A β -naphtalinsulfósav úgy elméletileg, mint gyakorlatilag, egyike a legfontosabb, közvetlen naphtalinszármazékoknak, mert belőle az összes többi β -naphtalinszármazékok előállíthatók; éppen ezért nagyban, gyárilag készítik. E célból a β -naphtalinsulfósav mindenekelőtt β -naphtóllá alakítandó, mely a savnak alkálihydroxidokkal való hevítésekor létesül: ebből azután naphtylaminok, naphtylaminsulfósavak, naphtochinonok, stb. állíthatók elő, melyeknek egy része, a festékiparban talál fontos alkalmazást. (Lásd a következő készítményt.)

A β -naphtalinsulfósavnál, gyakorlatilag kevésbé fontos az α -naphtalinsulfósav, mely, mint láttuk, ezzel egyidejűleg képződik, nagyobb mennyiségben főleg akkor, ha a naphtalint kénsavval alacsonyabb hőfokon hevítjük. Az α -sav, tömény kénsavval 200° -ra hevítve, β -savvá alakul át; ugyanolyan származékokat létesít, mint a β -naphtalinsulfósav.

Phosphorpentachloriddal úgy a α -, mint a β -naphtalinsulfósav, illetőleg ezeknek nátriumsói, naphtalinsulfóchloridot (α és β) létesítenek:



Káliumcyániddal hevítve mindkét sav cyánnaphtalint (α és β) létesít:



A naphtalin szerkezeti képletéből következik (132-ik oldal), hogy nemcsak monosulfósavak, hanem di-, tri- és tetrasulfósavak is előállíthatók. Gyakorlatilag fontosak közülök, az α_1 - β_2 - β_3 -naphtalintrisulfósav, valamint az α_1 - β_2 - α_3 - β_4 -naphtalintetrasulfósav.

A másik, bár korlátozottabb alkalmazhatóságánál fogva kevésbé fontos, kiindulási vegyület, naphtalinszármazékok előállítására, — mely a sulfósavakkal párvonalosan említendő — a nitronaphtalin, melyet 1835-ben Laurent állított elő; ez szintén, közvetlenül naphtalinból létesül, tömény salétromsav hatására:



Belőle szabályszerű módon, redukálás útján, amidónaphtalin (α és β -naphtylamin) állítható elő, melyből azután további naphtalinszármazékok létesíthetők.

II. példa: β -naphtól β -naphtalinsulfósavas nátriumból és nátriumhydroxidből.

Képlete: β - $\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{OH})$.

Előállítás.

120 g. tiszta nátriumhydroxidot borsónagyságú darabokra törünk, nagyobb, magas, nikkeltégelybe teszszük, 5 cm³ vizet öntünk hozzá és folytonos keverés közben, szabad lángon, 280^o-ra hevítjük. Minthogy a hevítésnek pontosan kell történnie, a hőmérőt czélszerűen oly módon szereljük fel, hogy az alkálit azzal keverhessük. E célból egy 16 cm. hosszú, 8 mm. bőségű, felül nyitott nikkelcsőbe 1 cm. magas, sűrű olajréteget töltünk, a hőmérőt, oldalán bevágással ellátott parafadugó segítségével, a csőben megerősítjük, úgy hogy higanyos-körtéje az olajba merüljön, a cső felső végére pedig jó széles parafagyűrűt húzunk, melynél fogva a készüléket kézbe vehetjük és vele a keverést végezhetjük. Minthogy az alkáli megolvasztás közben gyakran szökik, kezünkre erős bőrkezyüt húzunk és szemünket biztosító szemüveggel védjük. Mikor a hőmérő 280^o-ot mutat, az olvadékhoz, folytonos keverés közben, kis részletekben, 40 g. β -naphtalinsulfósavas nátriumot adagolunk, mialatt a tégelyt kisebb lánggal hevítjük. Minden újabb adag hozzáadásával addig várunk, míg a közben kissé lehült olvadék hőmérséklete ismét 280^o-ra emelkedett. Ha az összes só ily módon hozzáadagoltuk, erősebben hevítjük, mire az olvadék, vízgőzfejlődés és hólyagosodás közben, nyálkássá válik, végül 310^o-on beáll a reakció. Ha az olvadékot 5—6 perczig 310—320^o-on tartottuk, hígfolyós lesz és a reakció befejeződik. Ekkor az olvadékot haladéktalanul, erős, szélein kissé felhajlított rézlemezre öntjük vékony rétegben és kihűlni engedjük. Kihűlés után apróra összetörjük, vízben feloldjuk,

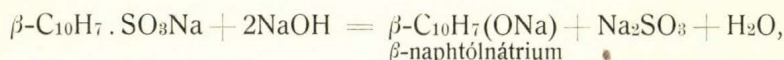
az oldatból a β -naphtolt, forró, tömény sósavval (fülke alatt) kicsapjuk és kihülés után étherrel kilúgozzuk. Az étheres oldatot víztől mentes nátriumsulfáttal megszáritjuk, leszűrjük, csapos tölcsérbe öntjük, és a 26-ik rajzban látható készülékben, bő gőzvezetőcsővel fölszerelt frakcionáló lombikból, vízfürdőn, ledesztilláljuk. Ha az összes éther átdesztillált, a csapos tölcsért leveszszük, helyébe hőmérőt erősítünk meg, és a β -naphtolt, hűtő nélkül, olajfürdőn ledesztilláljuk; a terméket, rektifikálás céljából, esetleg még egyszer desztillálhatjuk. Termelés 20 g.

Vegyfolyamat.

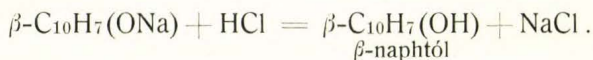
A 165-ik oldalon, valamint a 213-ik oldalon már említettem, hogy ha aromás sulfósavakat alkálifémhydroxidokkal összeolvasztunk, phenólok létesülnek:



Ugyanez a reakció megy végbe akkor is, ha naphtalinsulfósavat nátrium- vagy káliumhydroxiddal olvasztunk össze; a vegyhatás eredménye naphtalinphenol, azaz naphtól. Ha — miként az előállítási példában — a naphtalinsulfósav nátriumsóját használjuk, a phenól nátriumsója, szóban forgó esetben, β -naphtólnátrium keletkezik:



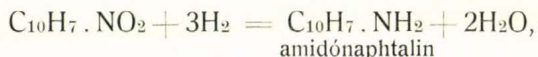
mely vízben feloldva és sósavval megsavanyítva, a szabad naphtólt eredményezi: *



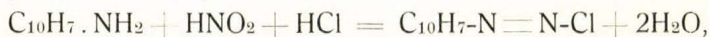
Ezt a reakciót használják, hogy a β -naphtólt nagyban állítsák elő, midőn a β -naphtalinsulfósavat vaskazánokban olvasztják össze a nátriumhydroxiddal és az olvadékot a kazánra szerelt keverőkészülékkel keverik.

Ha β -naphtalinsulfósav helyett α -naphtalinsulfósavat használunk, α -naphtól létesül.

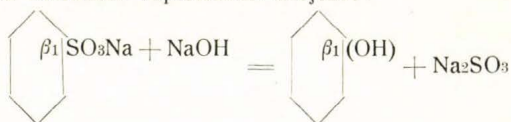
Előállítható továbbá, úgy az α , mint a β -naphtól α -, illetőleg β -nitrónaphtalinból is (235. oldal), ha ezt naphtylaminná redukáljuk:



a naphtylamint diazotáljuk:



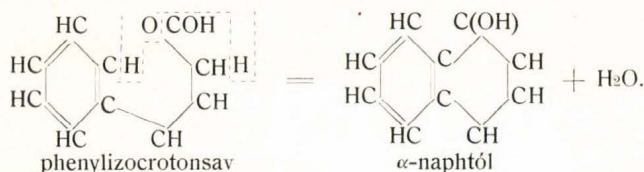
* A reakció szerkezeti képletekben kifejezve:



a diazovegyületet pedig, vízzel forraljuk (phenólok általános előállítás módja; lásd a 6-ik készítményt):



Az α -naphtól különösen előáll phenylizocrotonsavból, ha azt forraljuk miközben 1 molekula víz válik ki:



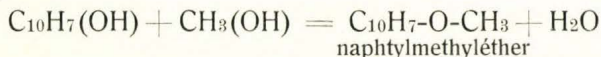
Ezen reakció elméletileg fontos, mert a naphtalin vegyi szerkezetére nézve nyújt felvilágosítást.

A vegyület azonosságának megállapítása és jellemző reakciói.

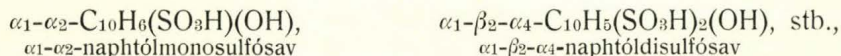
Úgy a β -naphtól, mint α -naphtól vízben nehezen, alkoholban és éterben könnyen oldódó, phenólrá emlékeztető szagú lemezekben kristályosodik; mindkettő könnyen illanó vegyület. A β -naphtól olvadáspontja 123° , forráspontja 286° ; az α -napholé 95° , illetőleg 282° . Mindkettőnek phenól jellege van, mi mellett azonban jobban hasonlítanak az alkoholokhoz, mint a benzolphenólok. Hydroxylgyökjük sokkal alkalmasabb reakcióra, mint amazoké. Könnyen helyettesíthető például NH_2 -gyökkel:



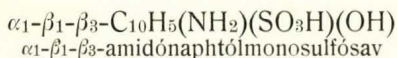
továbbá a hydroxyl-gyök hidrogénje alkylgyökökkel, alkoholok segítségével, minek eredményeképp éterek állnak elő (benzolphenólokból csak úgy létesíthetők éterek, ha a nátriumsóra, például phenólnátriumra alkylhaloid hat):



A naphalinyök hidrogénjeinek helyét amidógyökök ($C_{10}H_6(NH_2)(OH)$, amidónaphtól), továbbá különösen sulfógyökök foglalhatják el. Így létesíthetők mono-, di- és polysulfósavak, például:

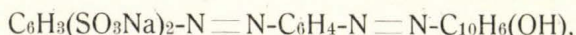


továbbá, ha a sulfógyökök amidónaphtólban foglalnak helyet, amidónaphtólsulfósavak (eddig körülbelül 70 ismeretes) például,

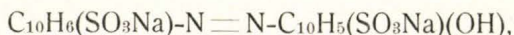


melynek nátriumsóját „eikonogén“ néven a fotografiában, előidéző gyanánt alkalmazzák.

Ugy a naphtólok, mint a naphtólsulfósavak és amidónaphtólsulfósavak, illetőleg ezeknek nátriumsói, fontos szerepet visznek az azófestékek iparában, a mennyiben a benzöldiazóvegyületekkel és naphtalindiazóvegyületekkel különféle, részben nagyon valódi, tehát értékes azófestékeket létesítenek. Ilyen festékek például a biebrichi skarlát, mely amidóazóbenzolsulfósavból és β -naphtólból létesül és szerkezeti képlete:

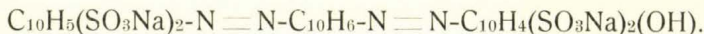


továbbá a „valódi vörös C“:



naphtyonsavból és α_1 -naphtól- α_2 -monosulfósavból, továbbá a benzópurpurin, a ponceau 2 R, a benzazurin, stb.

Éppen úgy, miként a naphtólok, a naphtylaminok is létesítenek sulfósavakat, az ú. n. naphtylaminsulfósavakat ($\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{SO}_3\text{H})\cdot\text{NH}_2$), melyek benzöldiazó- és naphtalindiazóvegyületekkel, naphtólokkal és naphtylaminokkal, naphtólsulfósavakkal és amidónaphtólsulfósavakkal legváltozatosabb módon kondenzálhatók, ugyancsak azófestékeké. Egyik fontos képviselője ezeknek a „gyémántfekete“, mely α -naphtylaminból, naphtylamindisulfósavból és β_1 - β_2 - β_3 -naphtóldisulfósavból állítható elő; szerkezeti képlete:

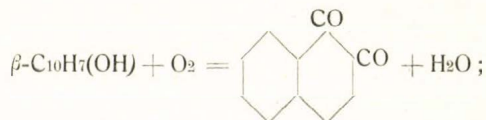


Ha a β -naphtylaminra diazóbenzólchlorid hat, phenylazó- β -naphtylamin létesül, mely szintén azófestékek előállítására szolgál:

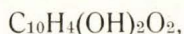


Kísérlet. 9 g. anilint 25 g. tömény sósavból és 24 g. vízből készített elegyben feloldunk, 0°-ra lehűtjük és keverés közben, 7 g. nátriumnitritet teszünk hozzá, melyet előzőleg 5 cm³ vízben feloldottunk. Az így létesített diazóbenzólchloridoldathoz keverés közben lassan, 14 g. naphtylaminból és 100 cm³ 90⁰/₀-os alkoholból készített oldatot öntünk, mire a phenylazó- β -naphtylamin fényes, vörös, tűalakú kristályokban kiválik. Ezután 4.5 g. kristályos nátriumacetátot teszünk az oldatba, mely a reakciót befejezi, a kristályokat, miután az edényt jól lehűtöttük, vákuumszűrőn leszűrjük és szűrőpapiros között megszáritjuk. A vegyület, a felületen zöldes színt játszó, fényes, vörös tűkben kristályosodik. A termelés hányad csaknem egyenlő a kiszámított értékkel.

Ha a β -naphtólt oxidáljuk (például chrómsavval), β -naphtóchinon létesül:



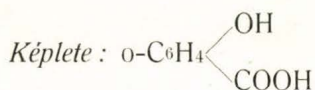
az α -naphtóchinon naphthalinból áll elő, ha azt chrómsavval oxidáljuk. Ez utóbbinak fontos származéka a naphtazarin („alizarinfekete“), mely értékes fekete festék, s mely előáll, ha α -dinitronaphthalint cink és kénsav hatásának teszünk ki, okszerű képlete:



tehát dioxinaphtóchinon. (Alkalmazását gyapjúfestésre lásd a 31-ik fejezetben.)

23. Kolbe-féle oxysav-szintézis.

Példa: Salicylsav (o-oxybenzoésav) phenólnátriumból és széndioxidból.



Előállítás.

50 g. vegytiszta nátriumhydroxidot porcellán- vagy nikkelcsészében, melyet csiptetős szorító segítségével, gyűrűvel fölszerelt vasállványra erősítünk, 80 cm³ vízben feloldunk és keverés közben, kis részletekben, 120 g. kristályos phenólt adagolunk hozzá. Ezután az elegyet tovább keverve, Bunsen-féle lámpával melegítjük és a víz legnagyobb részét elpárologtatjuk. A mint a folyadék felületén kristályréteg kezd mutatkozni, világító lánggal hevítjük tovább, a lámpát folytonosan ide-oda mozgattván. Ily módon világos színű, összesülő tömeg áll elő, melyet időnként, porcellán-mozsártörővel szét nyomkodunk. Ha a tömeg már nem tapad össze, haladéktalanul, kissé megmelegített porcellánmozsárba teszszük, finom porrá dörzsöljük szét és ezt a por a nikkelcsészében, *folyton keverve*, tovább hevítjük, *míg az tökéletesen megszáradt.**

Az így előállított phenólnátriumot túbos, literes retortába öntjük, a retortát nagy olajfürdőben, lehető mélyen megerősítjük és túbusan keresztül, átfúrt dugó segítségével, térdalakban meghajlított csövet vezetünk be, mely a phenólnátrium szintje fölött 1 cm.-nyire végződik. A retorta

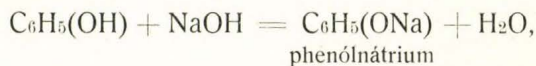
* A kísérlet csak akkor sikerül jól, ha a felhasznált *phenólnátrium tökéletesen száraz, poralakú volt.* Ha az később, a retortában való hevítéskor, összetapad, valószínű, hogy a kísérlet nem sikerül. Ezért czélszerű a phenólnátriumot este, illetőleg délután elkészíteni, éjjel át kénsavval megtöltött exszikkátorban állni hagyni és másnap reggel feldolgozni. Természetesen a só áttöltögetését lehető gyorsan kell végezni, hogy az a levegőből nedvességet ne szívhasson magába. Még biztosabb az eredmény, ha az exszikkátorban megszáradt phenólnátriumot, mielőtt széndioxidáramban hevítünk, a retortában, olajfürdőben, 140^o-ra hevítjük és ezen hőfokon, fél órán át, száraz hidrogéngázáramot hajtunk rajta keresztül. A széndioxid bevezetése előtt a fürdőt ismét 110^o-ra engedjük lehűlni.

nyakának végére nagyobb kémcsövet tolunk, melyben a hevítés alatt átdestilláló phenólt gyűjtjük össze. Most az olajfürdőt, melybe hőmérőt állítottunk, 110⁰-ra hevítjük és ezen hőfokon, másfél—két óráig, száraz, nem túlságos élénk széndioxidáramot hajtunk keresztül a készüléken. Ezután, további négy óra alatt, a hőfokot lassan 190⁰-ra emeljük oly módon, hogy a hőfok óránként körülbelül 20⁰-kal emelkedjék és végül, három órán át, 200⁰-on hevítjük a reakcióelegyet. Hevítés közben a retorta tartalmát a bevezető cső segítségével néhányszor fölkeverjük. Kihülés után a retorta nyakában lerakódott phenólt, lánggal melegítve, kiolvasztjuk, a retortában lévő finom port a túbuson keresztül nagy főzőpohárba öntjük, a maradékot vízzel néhányszor utánaöblítjük, az oldatból a salicylsavat sok tömény sósavval kicsapjuk, az elegyet hosszabb ideig jeges vízben hűtjük és üvegpálczával dörzsöljük, a salicylsavat leszűrjük, kevés vízzel kimossuk, agyaglapokra fölkenve lehetőleg víztelenítjük s végül exsikkátorban kénsav felett teljesen megszáritjuk.

A nyers salicylsavat túlhevített vízgőzzel való desztillálás útján tisztítjuk. E célból a száraz savat rövid szárú frakcionáló lombikba teszszük, melynek rövid, de nagyon bő gőzvezetőcsövet, 3 cm. belső átmérőjű, 70—80 cm. hosszú Liebig-féle hűtő közvetítésével, gyűjtőlombikkal, lazán összekapcsoljuk. (Minthogy a salicylsav nagy része már a csövekben rakódik le, fontos, hogy azok minél bővebbek legyenek, nehogy desztillálás közben eltömődjenek.) A lombikot olajfürdőben 170⁰-ra hevítjük és 45-ik rajzban látható módon nem nagyon élénk vízgőzáramot hajtunk rajta át, melyet előzőleg a 21-ik rajzban feltüntetett túlhevítőn át bocsátva, 170—180⁰-ra túlhevítettünk. Miután az összes salicylsav átdestillált, a csövekben lerakódott kristályokat eltávolítva, azokat a gyűjtőben megsűrűsödött, vizes párlattal egyesítjük, melegítjük, míg feloldódtak, s az oldatból a tiszta salicylsavat lehűtéssel kikristályosítjuk. A készítmény hosszú tűkben válik ki, melyeket leszűrünk s előbb agyaglapokon, azután szűrőpapiros között megszáritunk. Termelés 30—40 gm.

Vegyfolyamat.

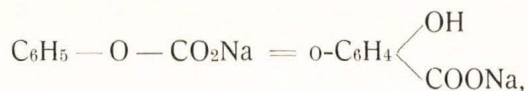
Ha a salicylsavat a Kolbe-féle szintézis szerint állítjuk elő, a reakció három részletben folyik le. Első sorban a phenónátrium, mely phenólból és nátriumhydroxidből összeolvasztás útján létesül:



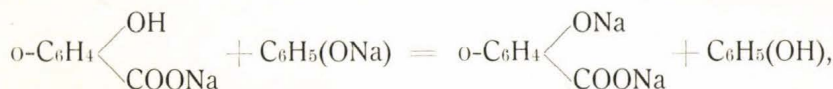
a széndioxiddal phenónátriumcarbonátot létesít:



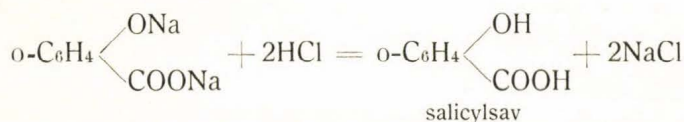
Ez a reakció a 110° -on való hevítés alkalmával megy végbe. A hőfok további emelkedése közben a phenylnátriumcarbonát áthelyezkedik közömbös salicylsavas nátriummá (o-oxibenzoésavas nátriummá):



mely végül, 200° -on való hevítéskor, még egy molekula phenólnátrium hatására, bázikus salicylsavas nátriummá alakul át:

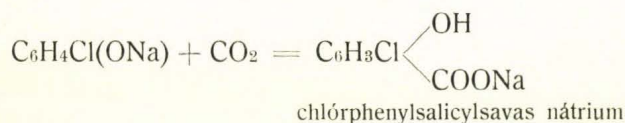


miközben 1 molekula phenól szabadul fel. E szerint látható, hogy a felhasznált phenólnak csak fele alakul át salicylsavvá, míg a másik fele változatlanul átdestillál. A bázikus salicylsavas nátriumból a szabad salicylsavat sóssal csapjuk ki:

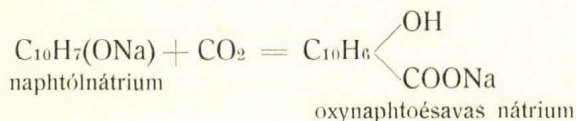


Ismeretes egy némileg módosított eljárás is (Schmitt-féle szintézis), melynek segítségével az összes felhasznált phenólnátriumból salicylsavat lehet létesíteni. Ez abban áll, hogy a fenti előállítási példa szerint nyert phenylnátriumcarbonátot autoklávokban, hosszabb ideig, nyomás alatt 140° -ra hevítjük, miközben az teljesen salicylsavas nátriummá alakul át.

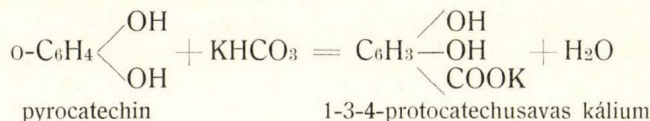
A Kolbe-féle szintézis általánosan alkalmazható oxysavak előállítására; segítségével minden, egyvegyértékű phenólból carbonsavat létesíthetünk. Természetesen kiindulhatunk nemcsak magából a phenólból, hanem annak származékaiból is, például chlórphenólnátriumból:



továbbá naphtólokból (lásd az előbbi készítményt):



Még könnyebben megy a reakció többvegyértékű phenólokkal; ha ezeknek oldatát amóniumcarbonáttal, vagy káliumhydrocarbonáttal forraljuk, simán létesül oxysav:

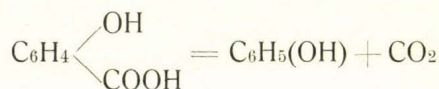


A bi-származékokra jellemző, hogy a carboxyl első sorban mindig ortó-helyzetet foglal el a hydroxylgyökhöz viszonyítva: a salicylsav o-oxybenzoésav. A p-oxybenzoésavat előállíthatjuk, ha phenólnátrium helyett phenólkáliumot használunk, mely ugyan, széndioxiddal hevítve, 110^o-ig szintén salicylsavat létesít, ha azonban a hőfokot emeljük, mindig több és több p-sav képződik és 200^o-on kizárólag p-oxybenzoésavas kálium létesül.

Salicylsav képződik még indigóból, cumarinból, o-kresolból és sok más testből, ha azokat káliumhydroxiddal olvasztjuk össze. Nagyban csakis a Kolbe- illetőleg Schmitt-féle eljárás szerint állítják elő. Piria fedezte föl 1839-ben.

A vegyület azonosságának megállapítása és jellemző reakciói.

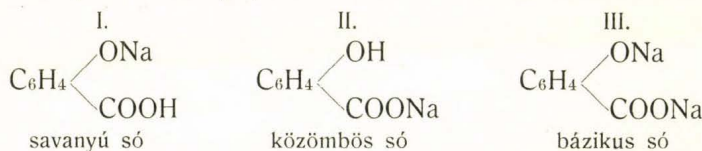
A salicylsav szintelen, egyhajlású prizmákban kristályosodik, melyek 159^o-on olvadnak, hideg vízben nehezen, meleg vízben könnyen oldódnak. Óvatosan melegítve, a vegyület szublimálható, gyorsan magasabb hőfokra hevítve azonban elbomlik phenóltra és széndioxidra:



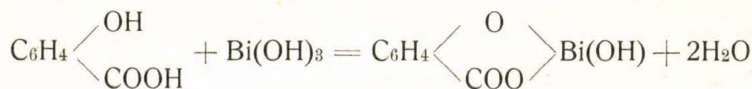
A salicylsav, mint minden o-oxycarbonsav, vízgőzzel jól desztillálható, a p- és m-oxycarbonsavaknak ez a tulajdonságuk nincsen. A p- és m-oxybenzoésavaktól biztosan megkülönböztethető még a ferrichloriddal létesített színreakcióval is.

1. kísérlet. Salicylsavkristályt néhány cm³ vízben melegítéssel feloldunk, az oldatot kissé lehűlni engedjük és ferrichloridoldatot cseppentünk hozzá, mire ibolya színeződés keletkezik.

A salicylsav savanyú, közömbös és bázikus sókat alkot:

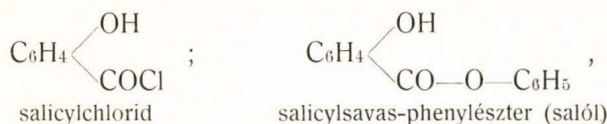


A sók ismert módon létesülnek, ha salicylsavat fémcarbonátokkal vagy fémhydroxidokkal forralunk:

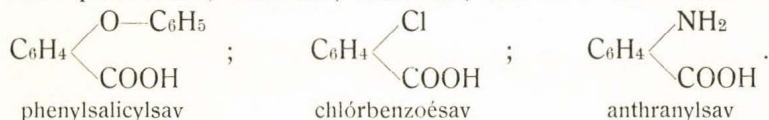


2. kísérlet. 24 g. bizmuthnitrátot 98 cm³ higított, 1·041 fajsúlyú ecetsavban feloldunk, 1 liter vízzel felhigítjuk és 38 cm³ 0·96 fajsúlyú ammóniát öntünk hozzá, mire a bizmuthhydroxid kicsapódik. Ezt leszűrjük és vízzel addig mossuk, míg a szüredék salétromsavreakciót többé nem ad, azután porcelláncsészében vízzel összekeverjük, 7 g. porított salicylsavat teszünk hozzá és azzal jól összedörzsöljük. Az elegyet vízfürdőn rövid ideig hevítjük, míg az kristálytömeggé áll össze. Az így létesült bázikus bizmuthsalicylátot vákuumban leszűrjük, hideg vízzel többször mossuk és vízfürdőn, vagy szárítószekrényben 70—75^o-on (nem magasabb hőmérsékleten) megszáritjuk. A vegyület fehér, száraz por, mely forró vízzel elbomlik.

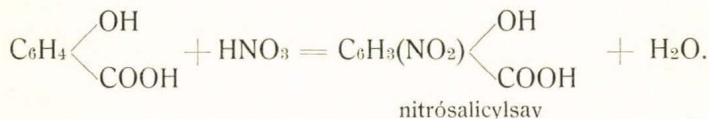
Szerves vegyületekkel a salicylsav kétféleképpen hathat: vagy mint sav hat, midőn chloridokat, amidokat, észtereket stb. létesít:



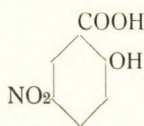
vagy mint phenól hat, éthereket, aminokat, chloridot stb. létesítve:



Ezenkívül a benzolgyök hidrogénjeinek helyét is elfoglalhatják más elemi, vagy összetett gyökök:

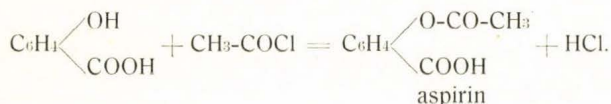


3. kísérlet. 25 g. salicylsavat 200 cm³ jégecetben feloldunk és kihülés után, keverés közben, 10 cm³, 1·475 fajsúlyú, vörös, füstölgő salétromsavat csepegtetünk hozzá, miközben az elegyet tartalmazó porcelláncsészét hideg vízbe állítjuk, arra ügyelve, hogy az elegy hőmérséklete 30^o fölé ne emelkedjék. Ezen hőmérsékletet a tömeg néhány órán keresztül megtartja. Ha ismét szobahőfokra lehült, a csészét a hűtővizből kiveszszük, az aranysárga kristálytömeget fél liter jeges vízzel felhigítjuk, vákuumszűrőn leszűrjük, kevés hideg vízzel mossuk és forró vízből átkristályosítjuk. A létesült vegyület az 5-nitró-2-oxibenzól-1-carbonsav; szerkezeti képlete:



nátronlúgban feloldjuk és sósavval kicsapjuk. A csapadékot ismét feloldjuk nátronlúgban, s addig öntünk hozzá tömény nátriumbiszulfitoldatot, míg a folyadék elszíntelenedik, azután sósavval közömbösítjük. E közben az aurintricarbonsav kéndioxidszármazéka mint világos, alakatlan por leválik, míg az oldatban gyanták maradnak vissza. A csapadékot leszűrjük, vízzel kimossuk és porcellánacsészében 100^o-on megszárítjuk, miközben a kéndioxid eltávozik és az aurintricarbonsav por alakjában visszamarad. Ezt tisztítás céljából, 50^o/o-os alkoholból, átkristályosítjuk. A vegyület vörös, fémfényű por, mely nátronlúgban kárminvörös színnel, ammóniában barnászvörös színnel oldódik. Oldataiból ásványi savakkal ismét lecsapható, eczetsavval nem. Fénoxidokkal élénk színű lakkokat létesít, melyek között különösen az ibolyászvörös chrómlakk tűnik ki valódisága által. Az aurintricarbonsav értékes festék.

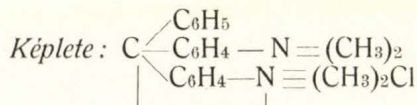
A salicylsavat illetőleg egyes származékait, mint rothadást és erjedést gátló, épentartó anyagot (húskonzerválás), továbbá a gyógyászatban, mint idegcsillapító és fertőtlenítő szereket kiterjedten alkalmazzák. Ez utóbbiak közül legismertebb az acetylsalicylsav, vagy „*aspirin*“, mely előáll, ha salicylsavat acetylchlorid hatásának teszünk ki:



6. kísérlet. Hideg vízbe állított lombikba, melyet kétszer átfúrt dugó segítségével visszacsepegő hűtővel és csapos tölcserrel szerelünk fel, 20 g. salicylsavból és 2 g. víztől mentes nátriumacetátból (előállítását lásd a 226. oldalon) készített, jól elegyített keveréket teszünk s hozzá a tölcserből 20 g. acetylchloridot csepegtetünk (lásd a 6-ik aliphás készítményt). A reakció részben már a becsepegtetés alatt megy végbe. Az acetylchlorid hozzáadása után, a lombikot, nem túlságos forró víz-fürdőn fél óráig melegítjük, azután a reakcióban részt nem vett acetylchloridot lefelé vezető hűtőn át, ledesztilláljuk, a terméket hideg vízzel elegyítjük, leszűrjük, hideg vízzel többször mossuk és forró vízből átkristályosítjuk. Az így létesült aspirin vékony, tüalakú kristályokat alkot, melyek 132^o-on, bomlás közben olvadnak és megolvasztva, 118^o-on ismét megmerevednek, hideg vízben alig, alkoholban, étherben és benzolban könnyen oldódnak; huzamosabb ideig 140—170^o-ra hevítve, eczetsavra és C₁₄H₁₀O₅ összetételű anhydridre bomlanak. A só vizes oldata ferrichloriddal ibolya színeződést ad. Ideg- és lázcsillapító szer gyanánt való alkalmazása a gyógyászatban ismeretes.

24. Fischer O.-féle malachitzöld-szintézis.

Malachitzöld (keserümandulaolaj-zöld) benzaldehydből és dimethylanilinból.



Előállítás.

100 g. dimethylanilinból, 40 g. benzaldehydből és 40 g., előzőleg porcelláncsészében megolvastott és kihülés után porrá tört cinkchloridból álló keveréket porcelláncsészében, vízfürdőn, négy órán át hevítünk, miközben az elegyet többször megkeverjük. A nyúlós tömeget, vizet öntve hozzá és vízfürdőn melegítve, cseppfolyósítjuk, forrón, literes lombikba öntjük, s addig hajtunk rajta keresztül vízgőzt, míg olajcseppek többé nem desztillálnak át. A festék nem illó leukovegyülete (leukobázisa) mint nyúlós tömeg tapad a lombik falaihoz. Kihülés után erről a vizet leöntjük, vízzel többször mossuk, azután alkoholt öntve hozzá, vízfürdőn, melegítéssel feloldjuk. Az oldatot megsűrjük és hűvös helyen, éjjel át állni hagyjuk; reggelre a leukobázis színtelen kristályokban kiválik, melyeket leszűrünk, kevés alkohollal kimosunk és több réteg szűrőpapirosra szétterítve, levegőn megszáritunk. Az anyalúgot bepárolva, még egyszer kristályosítjuk és a kristályokat a főtömeghez tesszük. Ha a leukovegyület az oldatból nem kristályosan, hanem olajos halmazállapotban válnék ki, ez annak a jele, hogy az oldáshoz kevés alkoholt használtunk, vagyis hogy az oldat túlságos tömény volt. Ilyenkor még alkoholt öntünk hozzá, melegítjük, míg az olaj feloldódott, s lassú lehűtéssel kristályosítjuk.

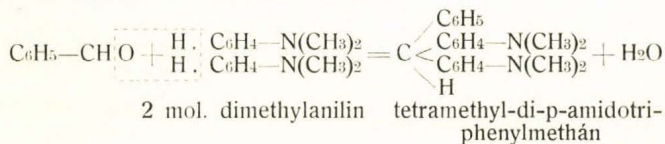
A leukovegyületből 50 g.-ot, melegítéssel annyi higított sósavban oldunk fel, a mennyi 13·5 g. víztől mentes sósavat tartalmaz. E célból tiszta, tömény sósavat, kétszer akkora térfogatú vízzel higítunk, areométerrel meghatározzuk fajsúlyát, valamely táblázatból kikeressük a HCl-tartalmat és kiszámítjuk, hogy hány térfogatrész higított savban van 13·5 g. HCl. (A térfogat kiszámításának módját lásd a 189-ik oldalon.) A leukovegyület színtelen oldatát négy liter vízzel higítjuk, 50 g. 40⁰/₀-os (1·0523 fajsúlyú) eczetsavat öntünk belé, az oldatot, jégdarabokat dobva bele, jól lehűtjük (a hűtést nagyon gondosan kell végezni!) és öt percnyi időközben, annyi frissen készített ólomperoxidpasztát adagolunk hozzá, a mennyiben 37·5 g. tiszta PbO₂ van.* A pasztát főzőpohárban lemérjük és annyi vizet öntünk hozzá, hogy üvegpálczával való összekeverés után,

* Az ólomperoxidpaszta előállítását és PbO₂-tartalmának meghatározását lásd alább.

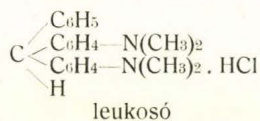
híg folyós pép keletkezzék. Miután ezt a leukovegyület oldatához öntöttük, a főzőpohárban lévő maradékot ismét vízzel elegyítjük, péppé összekeverjük, az oldathoz öntjük é. i. t. Az ólomperoxid hozzáadása után, a reakcióelegyet — többször összerázva — még öt perczig állni hagyjuk, azután 50 g. nátriumsulfátból és 250 cm³ vízből készített oldatot öntünk hozzá, megkeverjük és a kiválott ólomszulfátot, illetőleg ólomchloridot leszűrjük. A szüredékhez 40 g. cinkchloridból és kevés vízből készített, megszárt oldatot öntünk, megkeverjük, s azután addig csepegtetünk hozzá telített konyhasóoldatot, míg az összes festék kicsapódik. Ennek megállapítására a folyadékából egy cseppet üvegpálczával szűrőpapirosra csepepentünk: ha a kékeszöld csapadék szélei körül alig észrevehető, halványzöld gyűrű mutatkozik, az összes festék a csapadékban van. Most a festéket vákuumszűrőn leszűrjük, kevés, telített konyhasóoldattal mossuk és agyagtányérokra kenjük fel. Tisztítás céljából, egy-két óra múlva, még egyszer feloldjuk meleg vízben, megszártjuk és konyhasóoldattal kicsepva, megszártjuk. Termelési hányad, a felhasznált leukovegyületre számítva, 80–90⁰/₀.

Vegyfolyamat.

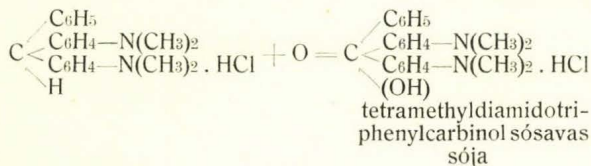
Az 1877-ben fölfedezett malachit-zöld, a triphenylmethán-festékeket jellemző módon,* több, egymást kiegészítő reakció szerint létesül. Először, egy molekula benzaldehyd két molekula dimethylanilinnal kondenzálódik, a víz elemének kiválása közben:



A tetramethyl-di-p-amidotriphenylmethán a malachitzöld leukobázisa (leukomalachitzöld), egy molekula sósavval „leukosót“ létesít:

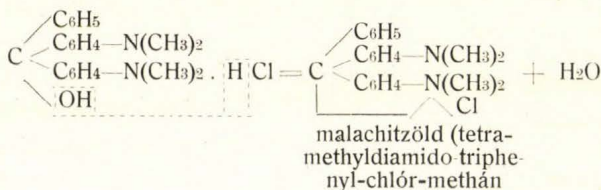


A leukosó, savas oldatban, ólomperoxid hatására, „festékbázissá“, jelen esetben tetramethyldiamidotriphenylcarbinollá, illetőleg ennek sósavas sójává, az úgynevezett „festéksóvá“ alakul át:

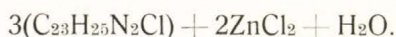


* A triphenylmethánfestékek elméletét és rendszerét lásd alább.

melyből egy molekula víz elemeinek kiválásával létesül a festék:

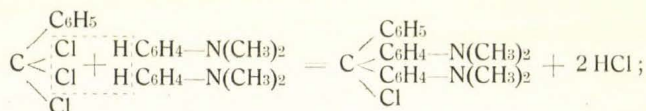


Minthogy a festék nehezen választható le oldatából, cinkchloridot elegyítünk hozzá, melylyel szintén zöld színű, kettős sót létesít:

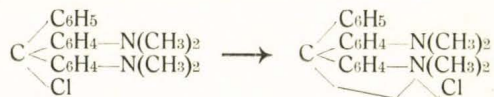


Gyakorlati értelemben ez a kettős só a tulajdonképpeni malachitzöld (keserúmandolaolajzöld, viktóriazöld), mely oldataiból, telített konyhasó-oldattal könnyen kicsapható.

A malachitzöld másik előállítási módja, Döbner szerint, abban áll, hogy dimethylanilint, cinkchlorid jelenlétében, benzótrichloriddal kondenzálunk:



a chlórátóm az egyik nitrogénatómhoz helyezkedvén át, közvetlenül malachitzöld létesül:



Minthogy azonban a benzótrichlorid tömeges előállítása nehéz, a malachitzöldet gyárilag, csakis a példában ismertetett, Fischer-féle eljárás szerint állítják elő.

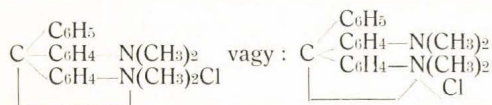
A malachitzöld tipikus vegyülete egy sereg, hasonló szerkezetű festéknek, melyeket a „malachitzöld csoportjába tartozó festékeknek” nevezünk. Ezek akkor létesülnek, ha a reakciót dimethylanilin helyett más diaminokkal, például diaethylaminnal (gyémántzöld), a benzaldehd helyett pedig, helyettesített aldehidekkel végezzük.

A vegyület azonosságának megállapítása és jellemző reakciói.

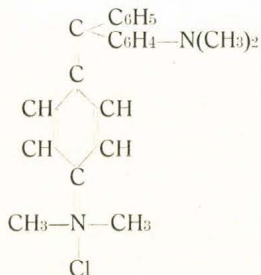
A benzaldehdből és dimethylanilinből, cinkchlorid jelenlétében, létesülő tetramethyl-di-p-amidotriphenylmethán (leukomalachitzöld) fehér lemezekben, vagy prizmákban kristályosodik és színtelen sókat alkot; a belőle, savanyú oldatban, ólomperoxid hatására létesülő tetramethyl-

diamidotriphenylcarbinol, ugyancsak szintelen tűkben kristályosodó bázis, mely savakkal szintelen sokat alkot, ha azonban melegítjük őket, egy molekula víz elemeinek kiválása közben, megzöldülnek és előáll a malachitzöld, a tetramethyldiamidotriphenylcarbinólnak monochloridja. Ennek — a fent említett gyakorlati okokból — cinkchloridos kettős sóját állítják elő, s ezt hozzák malachitzöld (keserűmandulaolajzöld) névvel forgalomba. A festék zöld lemezei vízben könnyen oldódnak.

A malachitzöld szerkezeti képletét előbbieken következőleg irtuk fel :



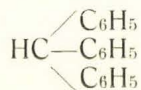
Ezek szerint az egyik nitrogénatóm öt vegyértékű, melynek egyik vegyértéke az egész festékmolekulát összetartó metán-szénatóm egyik vegyértékével, közvetlenül kapcsolódik. De újabban sokan azt a nézetet vallják, hogy az ötvegyértékű nitrogénatóm nem a metán-szénatómmal, hanem a hozzá tartozó benzólglyök egyik szénatómjával kapcsolódik, még pedig kettős kapcsolás alakjában és az ezen szénatómhoz p-helyzetben lévő szénatóm, ismét kettős kötéssel kapcsolódik a metánszénatómhoz, vagyis a festéknek chinónszerű (12-ik készítmény) szerkezete van; ezen chinoid szerkezeti-képlete a következő:



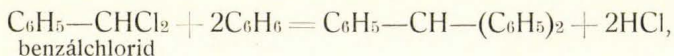
Úgy maga a malachitzöld, mint a csoportjába tartozó többi festékek, csak az állati rostot (selymet, gyapjút) festi közvetlenül, míg a növényi rostot (gyapotot) csak páczok segítségével. (A festés módjait, kísérletek alakjában, részletesen tárgyalom a 31-ik fejezetben.)

A triphenylmethán-festékek rendszere és elmélete.

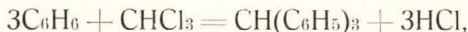
A malachitzöld, valamint a 25-ik és 26-ik készítmények során ismeretendő festékek a triphenylmethán származékai. A triphenylmethán, melynek szerkezeti képlete:



többféle módon állítható elő: így benzálchloridból és benzólból:



továbbá benzólból és chloroformból, aluminiumchlorid jelenlétében:



stb.

Ha a triphenylmethán phenylgyökei hidrogénatómjainak helyét amidó-, hydroxyl-, vagy carboxyl-gyökök foglalják el, olyan vegyületek keletkeznek, a melyek oxidáláskor festékeket létesítenek; ezen vegyületeket a festékek „leukóvegyületeinek“ (leukóbázisainak) nevezzük. A szerint, hogy a phenylgyökök hidrogénatómjainak helyét miféle és mennyi gyök foglalja el, a triphenylmethán-festékeket a következő négy csoportra osztjuk:

1. *Diamidó-triphenylmethán-festékek (malachitzöld-csoport),*
2. *Triamidó-triphenylmethán-festékek (rosanilin, fuchsin-csoport),*
3. *Trioxi-triphenylmethán-festékek (aurin-csoport),*
4. *Triphenylmethán-carbonsav-festékek (eosin-csoport).*

Ezen négy csoportba tartozó festékekre nézve jellemző, hogy keletkezésük több, pontosan határolt vegyfolyamat szerint megy végbe. Ezek a folyamatok a következők: A triphenylmethánból létesül a „leukóbázis“, azáltal, hogy a phenylgyökök hidrogénjeinek helyét „auxochromo-gyökök“ (193-ik oldal) foglalják el. Ilyen auxochromo-gyök gyanánt szerepel az első csoportban két amidógyök (NH_2), a második csoportba három amidógyök, a harmadik csoportban három hydroxylgyök (OH), és a negyedik csoportban carboxylgyök (COOH).

A leukóbázis savakkal, főleg sósavval „leukósót“ alkot, mely azonban nem egységes, hanem összetett vegyület:



A leukósó oxidálva, „festékbázist“ létesít oly módon, hogy a methenylgyök($\text{CH}\equiv$) hidrogénjéhez egy atom oxigén kapcsolódik és azzal hydroxylt létesít:



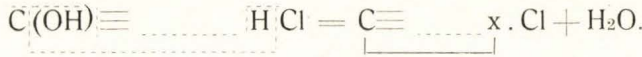
A festékbázis ismét összetett vegyületet alkot a savval (sósavval), melyet „festéksónak“ nevezünk:



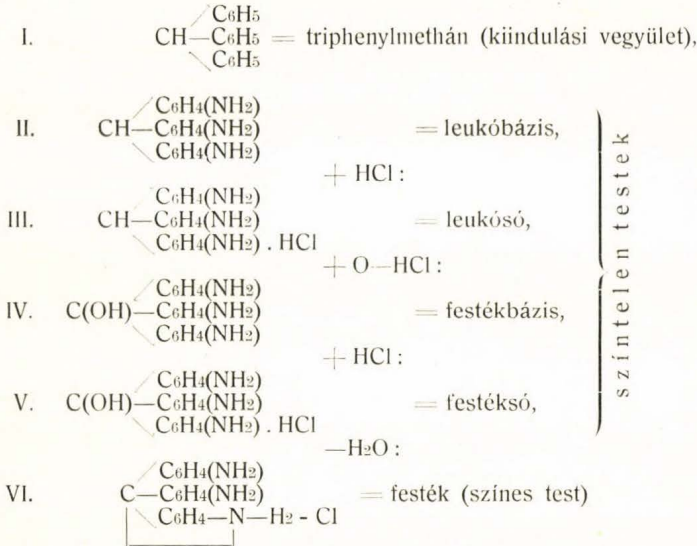
Ezen festéksó végül, egy molekula víz elemeinek kiválásával, létesíti a *festéket*:



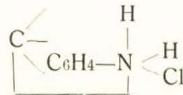
A kiváló egy molekula víz elemeit, a festékbázis methánszenatómjához kötött hydroxylgyök és a sósav hidrogénje, alkotják:



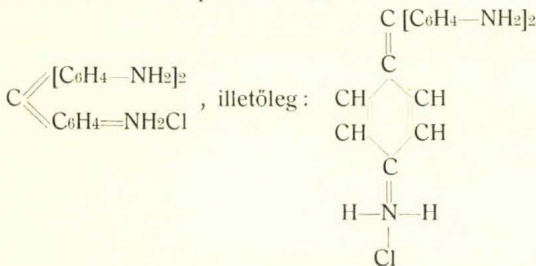
Könnyebb megérthetőségül, ezen egymásután következő folyamatokat szerkezeti képletekben fejezem ki:



Míg tehát, a 2—5-ik folyamatok alkalmával a molekula csak lényegtelen változásokat szenved, a 6-ik folyamat mélyreható átalakulásokat idéz elő benne, a mennyiben ezúttal a metán utolsó hidrogénje is felcserélődik az egyik phenylgyökbe helyettesített amidógyök nitrogénjével, illetőleg a metán szénatómja ezen nitrogénatómmal kapcsolódik, mi mellett az eddigelé háromvegyértékű nitrogénatóm ötvegyértékű lesz:



A másik felfogás szerint, a metán-szénatóm, nem az ötvegyértékű nitrogénnel, hanem az ötvegyértékű nitrogénatómhoz kötött phenylgyök egyik szénatómjával kettősen kapcsolódik, miáltal az úgynevezett „chinoid“-szerkezeti képlet (249-ik oldal) áll elő, mely szerint a VI-ik folyamatban létesült festék szerkezeti képlete a következő:



Lényegileg ezek a folyamatok mennek végbe az összes triphenyl-methánfestékek létesülésekor. A 250. oldalon felsorolt csoportok csak annyiban különböznek egymástól, hogy a leukobázisok más és más auxochromo-gyököket tartalmaznak. A csoportok egyes festékei megint azáltal különböznek egymástól, hogy az auxochromo-gyökök hidrogénjeinek helyét, valamint a phenyl-gyökök még fenmaradt hidrogénjeinek helyét más, új gyökök foglalják el, melyek minden egyes festéknél különböző számban, helyzetben és összetételben vannak jelen. (Ezekről bővebben a 25. és 26. készítmények kapcsán.) Megjegyzendő, hogy a festék-molekula nagyobbodása (tehát új gyököknek helyfoglalása a molekulában) és az ezáltal létesülő színek között, többé-kevésbé törvényszerű összefüggés észlelhető, mely a világosabb színektől a sötétebb színek felé vezet. Az alapszín rendszerint sárga, illetőleg vörös (fuchsin, fluorescein, alizarin), mely a legegyszerűbb festékek színe; ha a molekulát nagyobbítjuk, a vörösből ibolya, majd kék, zöld, barna és fekete színek származnak. Különösen jellegzetes ezen „színskála“ a fuchsinnál és származékainál (25-ik készítmény), t. i.

a fuchsin	---	vörös,
a methylfuchsin	---	ibolya (methylibolya),
a phenylfuchsin	---	kék (anilinkék),
a chlór-methylfuchsin	---	zöld (methylyöld), stb.
Hasonló törvényszerűség észlelhető az eosincsoport festékeinél:		
a fluorescein	---	sárgászöld,
az eosin (tetrabromfluorescein)	---	vörös,
a tetrabrom-dijódeosin	---	ibolya,
a gallein (pyrogallol-phtalein)	---	kék,
a coerulein (galleinszármazék)	---	zöld.

A nagy molekulásúlya, bonyolult összetételű festékeknek színe rendszerint sötét. (Anilinfekete, lásd a 142-ik oldalon.)

Ezek szerint tehát bizonyos valószínűséggel előre megállapítható annak a festékek színe, a melyet valamely ismeretes vegyületből, új gyökök helyettesítése útján akarunk előállítani.

Ólomperoxid-paszta készítése és PbO_2 -tartalmának meghatározása.

100 g. ólomacetátot nagy porcelláncsészében, 500 cm³ vízben melegítéssel feloldunk, 200 g. chlór-mészből és 3 liter vízből készített és megszárt oldatot öntünk hozzá és addig melegítjük 90—95^o-ra, míg a kezdetben világos csapadék egészen sötétbarna lett. Ekkor kis próbát forrón leszűrünk, a szüredékhez chlór-mészoldatot öntünk és forraljuk: ha e közben még létesül barna csapadék, akkor az oldathoz újabb mennyiségű chlór-mészoldatot öntünk

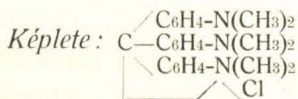
és tovább hevítjük addig, míg a fenti módon vizsgált próba chlórmentesül, a többé nem ad csapadékot. Most a csapadékot leüleptítjük, a folyadék nagy részét leöntjük, néhányszor friss vízzel kimossuk (miközben a csapadékot mindannyiszor leülepedni engedjük és a mosóvizet róla leöntjük), végül vákuumszűrőn leszűrjük és a szűrőn még néhányszor: vízzel mossuk. Az ólomperoxidot nem szárítjuk meg, hanem a szűrőről levéve, összeálló paszta alakjában, bő szájú, léghijjason zárható palackba teszszük el.

A paszta PbO_2 -tartalmának meghatározása céljából, belőle, kis lombikban 0.5—1 g.-ot pontosan lemérünk, hűtés közben 1 térfogatrész tömény sósavból és 1 térfogatrész vízből készített oldatot öntünk hozzá, a lombik száját elvezető csővel fölszerelt dugóval azonnal elzárjuk és a csövet ferdén álló, nagyobb lombikba vezetjük bele, melybe 4 g. káliumjodidot tartalmazó vizes oldatot öntöttünk oly mennyiségben, hogy az oldat szintje a lombik nyakának torkolata fölé emelkedjék, vagyis, hogy gáz a lombikból el ne távozhassék. A paszta oldatát tartalmazó lombikot most óvatosan melegítjük, miközben chlörgáz fejlődik, mely a káliumjodidoldatból jódot szabadít fel. (A hevítés befejeztével ügyelni kell arra, hogy a káliumjodidoldat vissza ne ömöljön a forraló lombikba.) Ezután a káliumjodidoldatot — magában a lombikban — $\frac{1}{10}$ n. thiosulfátoldattal (pontosan lemért, 6.2 g. tiszta, kristályos nátriumthiosulfátot annyi hideg vízben oldunk fel, hogy az oldat térfogata éppen 250 cm^3 legyen) megtitraljuk, míg a jód sárga színe éppen eltűnik. Minthogy 1 molekula peroxid 2 molekula jódot szabadít fel, 1 cm^3

$\frac{1}{10}$ n. nátriumthiosulfátoldat: $\frac{0.0239}{2} = 0.12$ g. tiszta PbO_2 -t jelez.

25. A Michler-féle ketón reakciója aminnal; egy a fuchsin csoportjába tartozó festék előállítása.

Példa: Kristályibolya. (Hexamethyl-triamidó-triphenyl-chlórmetán.)



Előállítás.

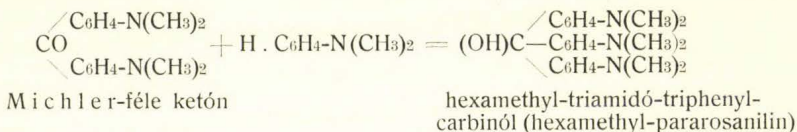
100 g. dimethylanilint, 40 g. kereskedelmi Michler-féle ketónt (tetramethyl-diamidó-benzóphenon) és 40 g. phosphoroxchloridot* elegyítünk és nyitott lombikban, élénken forró vízfürdőn, 5—6 óráig hevítjük. A kék olvadékot ezután, másik lombikba, hideg vízbe öntjük, nátronlúggal lúgosítjuk és a lombikot a 45-ik rajzban látható módon fölszerelve, addig vezetünk rajta keresztül vízgőzt, míg olajcseppek (át nem alakult dimethylanilin) többé nem desztillálnak át. Kihülés után a lombikban visszamaradt, megmerevedett festékbázisról a lúgos folyadékot leszűrjük, a csapadékot vízzel mossuk és nagy porcellánserpenyőben, vagy tálban

* Készítését lásd alább.

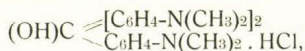
4 liter vízből és 20 g. tömény sósavból készített oldattal, rövid ideig forraljuk. Leülepedés után a kék oldatot a fel nem oldódott festékbázisról, szűrőn átöntjük; utóbbit újabb mennyiségű sósavas vízzel forraljuk, leszűrjük, stb., annyiszor ismételve ezen eljárást, míg a bázis, némi kis maradék hátrahagyásával, egészen feloldódik. A kihűlt festékoldathoz addig adagolunk finoman porított konyhasót, míg az összes festék kicsapódik. Ezt vákuumszűrőn leszűrjük, erősen leszivatjuk, agyaglapokra felkenjük, s fél óra múlva, kevés forró vízből átkristályosítjuk. Kihülés közben a kristályibolya az oldatból zöldesfényű kristályokban válik ki, melyeket leszűrünk és szűrőpapiros között a levegőn megszáritunk.

Vegyfolyamat.

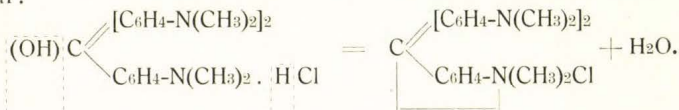
Ha a Michler-féle ketónt alkalmas közvetítő anyagok, például phosphoroxichlorid jelenlétében aminnal hevítjük, a két vegyület kondenzálódik és fuchsincsoportba tartozó festékbázis létesül: az előállítási példa szerint, dimethylanilinnal, túlnyomóan hexamethylpararosanilin, a kristályibolya festékbázisa:



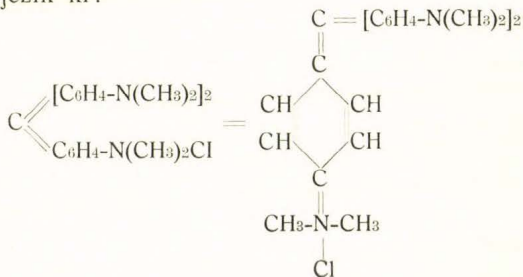
Ha ezt a bázist hígított savakban feloldjuk, 1 molekula HCl kapcsolódik hozzá (festéksó létesül):



mi mellett 1 molekula víznek elemei válnak le, s festék — kristályibolya — létesül:



Sokan a kristályibolya szerkezeti képletét is „chinoid“-alakban (249. oldal) fejezik ki:



Mínt hogy a Michler-féle ketón dimethylanilinból és carbonylchloridból létesül:

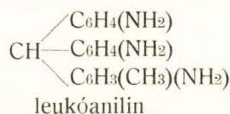
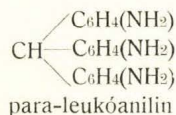


a kristályibolya előállítására kiindulhatunk kizárólag dimethylanilinból is, melyre kontakt anyagok (cinkchlorid, aluminiumchlorid, stb.) jelenlétében, carbonylchloridot engedünk hatni. (Erről az előállítási módról bővebbet a 122-ik oldalon.)

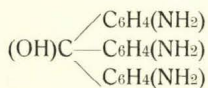
A vegyület azonosságának megállapítása és jellemző reakciói.

A kristályibolya, mely szépen kifejlődött, zöldes fényű, ibolyaszínű oszlopokban, vagy lemezekben kristályosodik, pararosanilinszármazék, t. i. a hexamethyl-pararosanilinnak sósavas sója. Az előállítási példában ismertetett reakció nem eredményez kizárólag hexamethyl-származékot, hanem e mellett vöröses-ibolya színű, pentamethyl- és tetramethyl-pararosanilin is létesül, melyeknek alaktalan keveréke alkotja a „kristályibolya“ festéket.

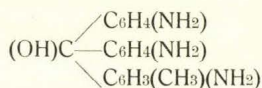
A kristályibolya, mínt hogy pararosanilin-származék, a triphenylmethán-festékek 2-ik csoportjába (250. oldal), a triamidó-triphenylmethán-festékek közé sorolandó. Ezen festékeknek alapvegyülete a triamidó-triphenylmethán, az ú. n. para-leukóanilin, valamint a triamidó-diphenyltolylmethán, az ú. n. leukóanilin:



Ezek képviselik a „leukóbázisokat“, melyek oxidáláskor megfelelő festékbázisokat, azaz pararosanilint és rosanilint létesítenek:

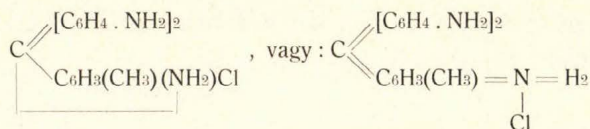


pararosanilin
(triamidó-triphenylcarbinol)



rosanilin
(triamidó-diphenyl-tolylcarbinol)

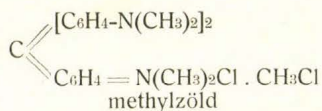
Ezek a festékbázisok sósavval (vagy másféle savval, például salétromsavval, eczetsavval, stb.) festéksókat alkotnak, melyekből 1 molekula víz elemeinek leválásával, létesülnek a *rosanilin-festékek*. Ezek között, úgy gyakorlatilag, mint elméletileg legfontosabb, a rosanilin sósavas sója a *fuchsin*, melynek szerkezeti képlete:



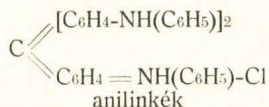
A fuchszint az iparban akként állítják elő, hogy anilin és p- és o-toluidin elegyét arzénsav, cinkchlorid, mercurichlorid, stb. jelenlétében, oxidálják, vagy pedig nitróbenzól, anilin és toluidin elegyét, vaspap és sósav jelenlétében, hevítik. Tiszta anilin, magában oxidálva, nem létesít fuchszint, hanem kék indulinfestékeket, illetőleg anilinfeketét (142-ik oldal). A fuchszin rendkívül szép, zöld-fémfényű kristályokat alkot, melyek vízben vörös színnel oldódnak; a gyapjút és selymet egyaránt páczok nélkül, tartósan festi.* (Lásd a 31-dik fejezetet.)

A pararosanilin sói használható festékeket nem létesítenek.

Ugy a pararosanilin, mint a rosanilin, illetőleg fuchszin származékai úgy állnak elő, hogy az amidógyökök hidrogénjeinek helyét más gyökök foglalják el. Ezeket két csoportra, az alkylrosanilinek és a phenylrosanilinek, illetőleg pararosanilinek csoportjára osztjuk fel. A methyl-pararosanilinek közé tartozik az előállítási példában ismertetett hexamethyl-pararosanilin (kristályibolya) is, melyben mind a három amidógyök hidrogénjeinek helyét methylgyökök foglalják el. Ha rája methylchlorid, vagy methyljodid hat, akkor, minthogy a molekula helyettesíthető amid-hidrogént már nem tartalmaz, addicziós reakció mehet csak végbe, minek eredményeképp összetett festék létesül, methylchloriddal az ú. n. methylzöld:

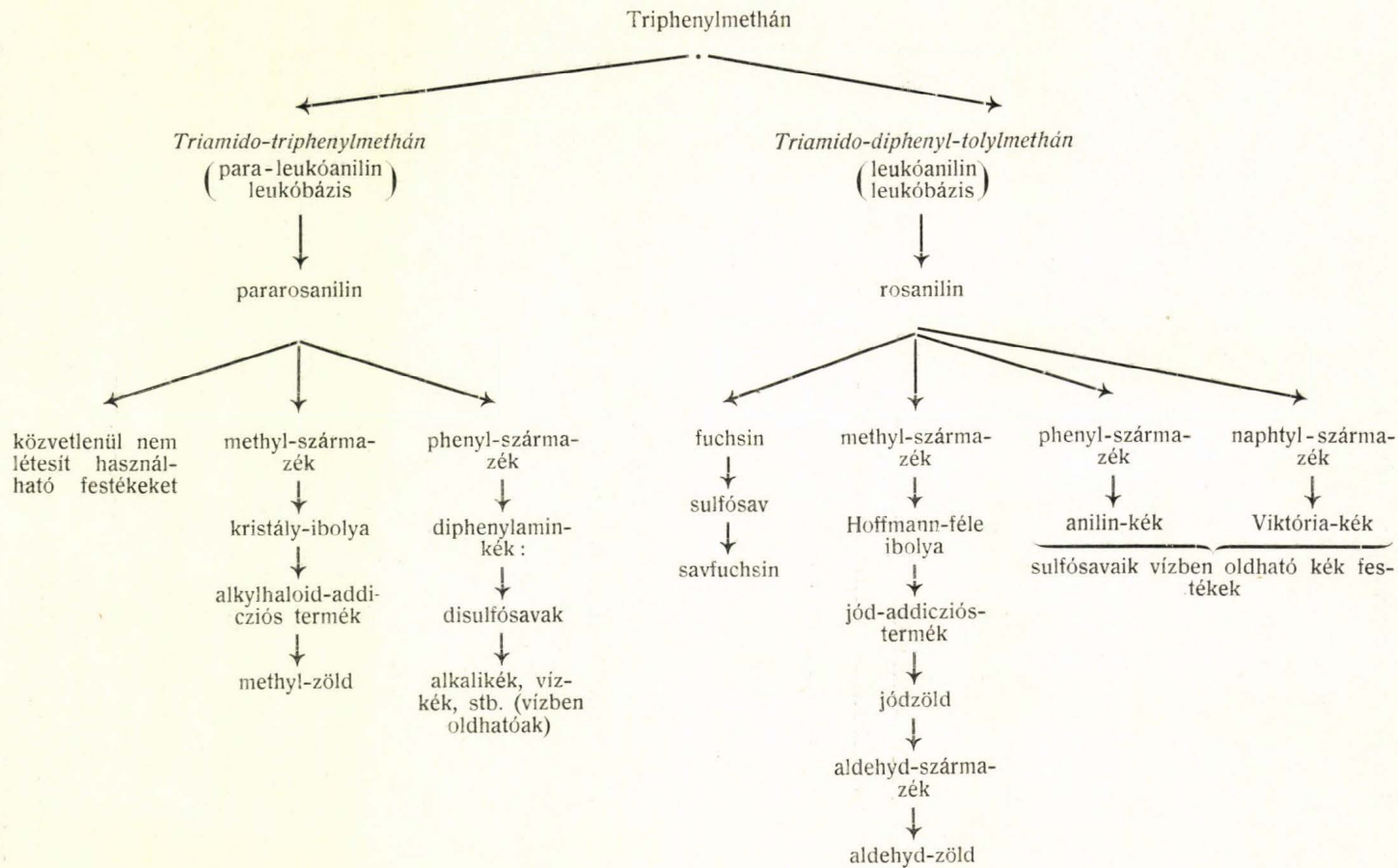


Ha az amidóhidrogének helyét phenylgyökök foglalják el, phenyl-pararosanilinek, ill. phenyl-roosanilinek létesülnek, például a triphenyl-roosanilin:



Ezekon kívül természetesen létesíthetők aethyl-, propyl-, valamint tolyl-, stb. származékok, ismeretesek továbbá ú. n. vegyes származékok is, melyek egyidejűleg alkyl- és phenylgyököket tartalmaznak. Alábbi táblázatos összeállítás a rosanilincsoportba tartozó fontosabb festékeket áttekinthető csoportosításban tünteti fel:

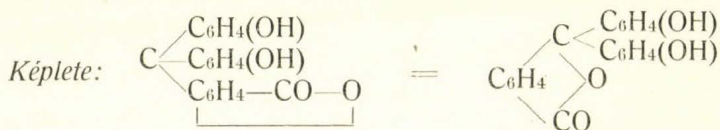
* A fuchszint legelőször Natanson, s röviddel rá Hofmann A. W. állította elő, 1856-ban, utóbbi oly módon, hogy anilinra tetrachlórmetánt engedett hatni. Iparilag 1859 óta gyártják. Vegyi szerkezetét Fischer E. és Fischer O. állapították meg 1878-ban.



Phosphoroxichlorid előállítása. Minthogy tiszta, friss phosphoroxichloridot a kereskedésben nem mindig lehet kapni, czélszerűbb, ha azt magunk készítjük phosphorrichloridból, a következő módon: 100 g. phosphorrichloridot öntünk nagyobb, tubusos retortába, melyet levezető hűtővel és gyűjtővel kapcsolunk össze, és hozzá, 2—3 g.-os részletekben 32 g. finoman porított káliumchlorátot adagolunk. E közben újabb részlet hozzáadásával addig várunk, míg a folyadéknek a reakció lefolyását jelző hullámozása megszűnt. Ha a chlorát első részletének hozzáadására hatás nem következne be, a retortát vízfürdőn kissé melegítjük. Nem szabad azonban annyira hevíteni, hogy a gyűjtőbe folyadék desztilláljon át; ha ez mégis bekövetkeznék, a párlatot visszaöntjük a retortába. A chlorát hozzáadagolása után a phosphoroxichloridot olajfürdőben 130^o-on ledesztilláljuk és a párlatot hőmérővel felszerelt frakcionáló lombikból rektifikáljuk. A phosphoroxichlorid forráspontja 110^o; termelés 100—110 g. A készítményt üveg dugóval léghijjason zárható palackban tartjuk.

26. Phtaleinfesték (eosin-csoportba tartozó festékek) előállítása phtálsavanhydriddből és phenólból.

I. példa: *Phenólphtalein* phtálsavanhydriddből és benzól-phenólból.



Előállítás.

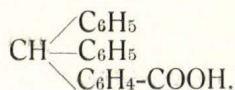
50 g. phtálsavanhydridet 40 g. tiszta, tömény kénsavban, melegítéssel feloldunk, az oldatot 115^o-ra lehűtjük és 100 g. megolvasztott phenólt öntünk hozzá és az elegyet 6—8 órán át, 115—120^o-ra hevítjük, ügyelve, hogy a hőmérséklet 120^o fölé ne emelkedjék. Ezután a forró olvadékot forró vízbe öntjük és a vizet többször megújítva, annyiszor főzzük ki, míg a phenól szaga eltűnt. A kifőzés után visszamaradó sárga, szemecskés tömeget meleg, nagyon hígított nátronlúggal kilúgozzuk, melyben a phenólphtalein sötét ibolyaszínnel oldódik, míg a melléktermék gyanánt létesült phtaleinanhydridek visszamaradnak. A lúgos oldatból kihülés után a phenólphtaleint ecetsavval kicsapjuk, néhány csepp sósavat cseppentünk hozzá és 20—24 óráig állni hagyjuk. Ezalatt a phenólphtalein homokszerű, sárgásfehér por alakjában az edény fenekére rakódik le. Ezt leszűrjük, langyos vízzel kimossuk, azután szűrőpapiros között, majd exsikkátorban kénsav felett megszáritjuk. Termelés 30—35 g.

Vegyfolyamat.

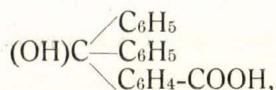
A phenólphtalein két molekula phenólnak egy molekula phtálsavanhydridre való hatásakor létesül, egy molekula víz elemeinek kiválása következtében:

mely szintelen tűkben kristályosodik, s könnyen phenólphtaleinné oxidálható, miért is a phenólphtalein leukovegyületének tekintendő.

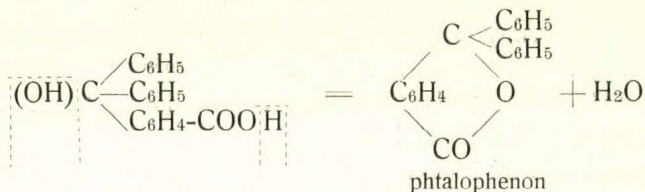
A phenólphtalein a triphenylmethán-carbonsav-festékek közé (4-ik csoport, 250. oldal) tartozik, melyeknek alapvegyülete a triphenylmethán-o-carbonsav:



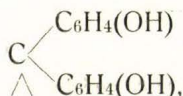
Ez a sav úgy tekinthető, mint leukobázis, mely oxidáláskor festék-bázist, triphenylcarbinol-o-carbonsavat létesít:



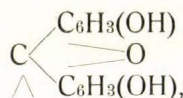
mely szabadon nem állandó, hanem egy molekula víz elemeinek kiválása közben, anhydridet létesít, az ú. n. phtalophenont:



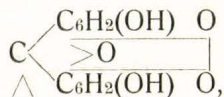
Elméletileg a phtalophenon az eozinfestékek kiindulási anyaga a mennyiben azért, hogy benne a két phenylgyök hidrogénjeit más gyökökkel helyettesítjük, különböző eozinfestékek létesülnek. Így a phenylgyökökben egy-egy hidrogént egy-egy hydroxylgyökkel helyettesítve, phenólphtalein:



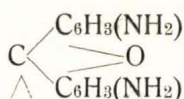
két-két hidrogént egy-egy hydroxylgyökkel és a phenylgyököket összekötő, egy atóm oxigénnel helyettesítve, fluorescein:



három-három hidrogént egy-egy hydroxylgyökkel és három atóm oxigénnel helyettesítve, gallein:



két-két hidrogént egy-egy amidógyökkel és egy atóm oxigénnel helyettesítve, rhodamin:

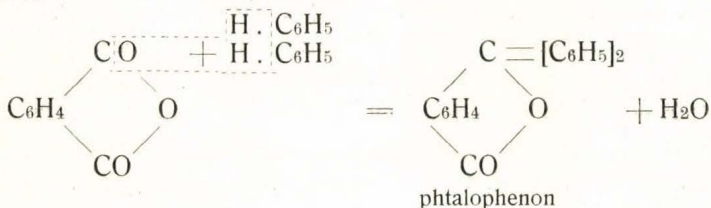


létesül.

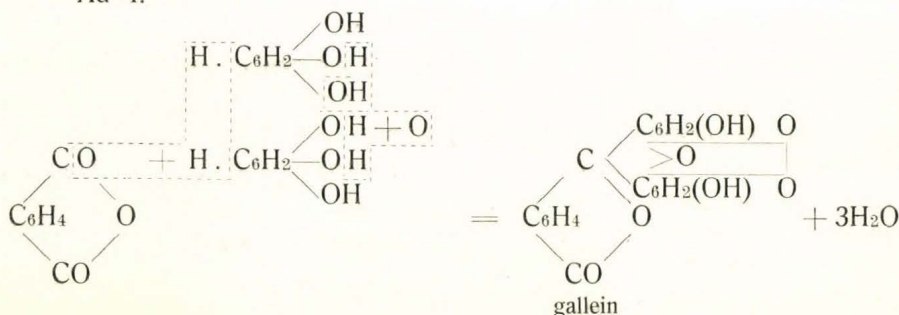
Gyakorlatilag úgy a phtalophenont, mint az eozinfestékeket, úgy-
szólván kivétel nélkül, phtálsavanhydridból állítjuk elő, melyre benzólt,
illetőleg phenólokat és phenólszármazékokat engedünk hatni. Így például:

1. egy molekula phtálsavanhydrid és két molekula benzólt létesít: phtalophenont,
2. " " " " " " " phenólt " phenólphtaleint
3. " " " " " " " resorcin " fluoresceint,
(2-ik példa)
4. " " " " " " " pyrogallolt " galleint,
5. " " " " " " " mol. m-amidóphenólt " rhodamint.

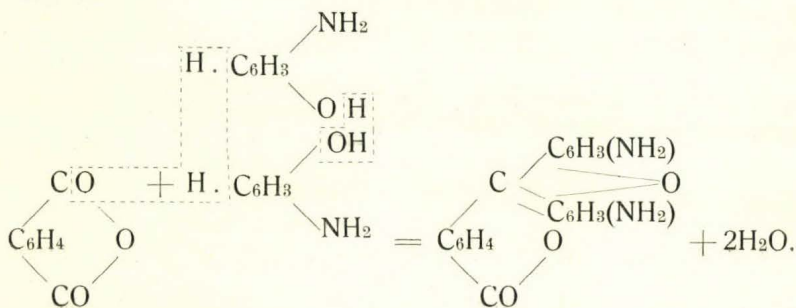
Ad 1.



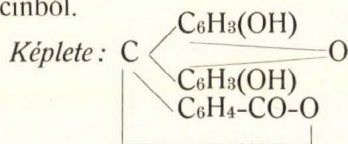
Ad 4.



Ad 5.



II. Példa: *Fluorescein* (resorcinphtalein) phtálsavanhydridből és resorcinből.

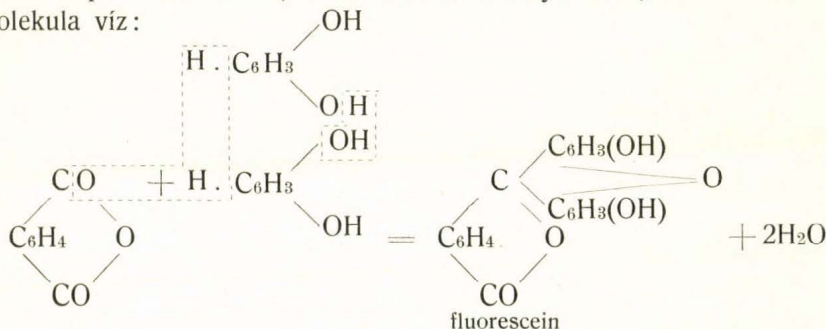


Előállítás.

30 g. phtálsavanhydridet 44 g. resorcinnal jól összekeverünk; a keveréket porcellántégelybe teszszük és olajfürdőben 180°-ra hevítjük. (A tégelyt a fürdőben czélszerűen drótháromszög segítségével tartjuk, úgy hogy feneké a fürdő fenekét ne érintse.) A megolvadt tömeghez üvegpálczával való keverés közben, 15 perc alatt 14 g. cinkchloridot adagolunk,* azután a hőfokot 210°-ra emeljük s ezen a hőmérsékleten addig tartjuk a mindinkább merevedő tömeget, míg az teljesen megszilárdult, a mi két, két és fél óra alatt következik be. Kihülés után a tégelyt vastag kőalaphoz odaütjük, hogy össze-repedjen, a szilánkokat az olvadékról óvatosan és gondosan leválasztjuk, az olvadékat finom porrá törjük és porcelláncsészében 400 cm³ vízből és 20 cm³ tömény sósavból készített oldatban negyed óráig forraljuk. Az oldatot a visszamaradó fluoresceinről leöntjük és a festéket addig mossuk vízzel, míg a szűredék ezüstnitráttal többé nem ad reakziót, azután megszáritjuk. Termelési hányad 98—99%.

Vegyfolyamat.

Ha 1 molekula phtálsavanhydridre 2 molekula resorcin (m-dioxibenzól) hat, nemcsak a két phenylgyök és a phtálsavanhydrid carbonylgyöke között megy végbe reakció, hanem a két resorcinmolekula is összekapcsolódik oly módon, hogy két hydroxylgyökből 1 molekula víz elemei válnak ki, a fennmaradó oxigénatom pedig, a két phenylgyök között kapcsolatot létesít; a reakció eredménye tehát, fluorescein és két molekula víz:



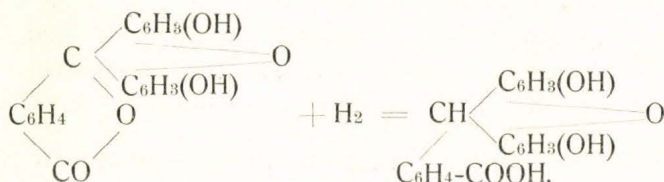
A fluoresceint nagyban is a példában ismertett módon állítják elő.

* 20 g. kereskedelmi cinkchloridot, mely mindig tartalmaz nedvességet porcelláncsészében szabad lángon megolvasztunk, ha megolvadt még néhány percig hevítjük, azután kihűlni engedjük, a csészéből vésővel kitördeljük és rögtön porrá törjük.

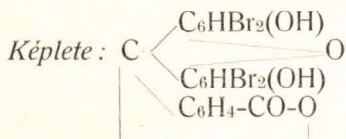
A vegyület azonosságának megállapítása és jellemző reakciói.

Fluorescein sárgás-vörös, kristályos por, mely alkoholban sárgás-vörös színnel, lúgokban vörös színnel oldódik; a lúgos oldat rendkívül szépen, zölden fluoreskál. Míg a phenolphtalein, daczára annak, hogy alkálisói élénk vörös színűek, tulajdonképpen nem festék, minthogy a rosthoz nem tapad, addig a fluorescein valódi festék, mely az állati rostot valódián sárgára festi. Magában azonban ma már nem alkalmazzák, mert más újabb festékek mind a szín szépsége, mind a termék olcsósága tekintetében felülmulják. Néhány származékát azonban, főleg a halogén, és nitró-származékait ma is kiterjedten használják, mert nagyon értékes festékek. Ezeknek legegyszerűbb képviselője az eozin (tetrabromfluorescein), melyről a következő példában lesz szó.

Ha a fluoresceint káliumhydroxiddal és cinkkel redukáljuk, a phenolphtalinnak megfelelő „phtalin“, „fluorescin“ létesül:



III. Példa: Eosin fluoresceinből és brómból.

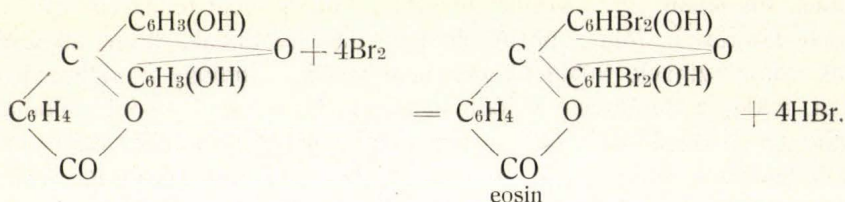


Előállítás.

Lombikban, 30 g. fluoresceinhez 120 g. 95⁰/₀-os alkoholt öntünk és csapos tölcserből 22 cm³ brómot csepegtetünk hozzá, miközben az elegyet többször jól összerázzuk. Ha a brómmennyiség felét hozzácsepegtettük, sötétbarna színű oldat keletkezik, mely dibromfluoresceint tartalmaz; további brómmennyiség hozzáadására létesül a tetrabromid (eosin), mely, minthogy alkoholban nehezen oldódik, téglavörös lapocskákban válik le. Az összes bróm hozzácsepegtetése után az elegyet két óráig állni hagyjuk, a csapadékot leszűrjük, alkohollal néhányszor mossuk és vízfürdőn megszáritjuk. Az így létesített termék 1 molekula eosin és 1 molekula alkohol összetett vegyülete. Tiszta eosin előállítása céljából, ezt szárítószekrényben 110⁰-on fél óráig melegítjük, mialatt az alkohol eltávozik és a festék világosabb színt ölt. Termelési hányad 90—95⁰/₀.

Vegyfolyamat.

Ha fluoresceinra brómot engedünk hatni, a reakció első szakaszában dibrómflorescein, végül pedig tetrabrómflorescein (eosin) létesül:



Ha fluorescein előállításához nem phtálsavanhydridből, hanem halogénnel helyettesített anhydridből (di- és tetrachlórphthálsavanhydrid, dibrómphthálsavanhydrid, stb.) indulunk ki és ezt olvasztjuk össze resorcinnal, akkor halogénnel helyettesített fluoresceinek létesülnek, melyekből halogének (chlór bróm jód) hatására, különböző, sárgától ibolyáig változó színű eosinek állnak elő (tetrabrómdijódeosin). Halogének helyett behelyettesíthetünk nitrógyököket is a fluoresceinekbe, továbbá előállíthatjuk ezeknek éthereit, stb., melyek mind, többé-kevésbé értékes gyakorlati fontosságú eosinfestékek. (Phloxin, Rose de Bengale, Erythrosin stb).

A vegyület azonosságának megállapítása és jellemző reakciói.

A példa szerint előállított eosin élénk téglavörös, kristályos por, mely savanyú kémhatású, s ezért *eosinsavnak* is nevezik. Minthogy vízben kevésbé oldódik, festési célokra, alkálisóit, nevezetesen kálium-, nátrium- és ammóniumsóját állítják elő, melyek vízben jól oldódnak.

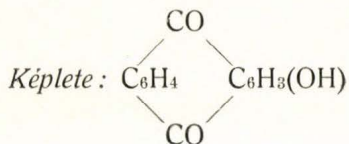
1. kísérlet. Eosinnátrium. 12 g. eosint 2 g. víztől mentes nátrium-carbonáttal jól összedörzsölünk, főzőpohárban, kevés alkohollal megnedvesítjük, 10 cm³ vizet öntünk hozzá és vízfürdőn addig melegítjük, míg a széndioxidfejlődés megszűnt. Kihülés közben az eosinnátrium szép, fémfényű, barnavörös tűkben kristályosodik ki. A kristályosodás gyakran csak hosszabb idő múlva, nem ritkán csak 20—24 óra leforgása alatt következik be. A kristályokat leszűrjük és szűrőpapiros között megszáritjuk.

2. kísérlet. Eosinammónium. Lapos fenekű kristályosító csészét két harmad részéig tömény ammóniaoldattal töltünk meg, a csészét vastag, kemény szűrőpapirossal befedjük, erre eosint terítünk szét, fél cm. vastag rétegben és az egészet tölcsérrel leborítjuk. A vörös eosinréteg rövid idő múlva sötét színt vesz fel s körülbelül három óra alatt teljesen átalakul ammóniumsóvá, mely sötétvörös, zölden fénylő kristályokat alkot. A reakció vége azon ismerhető fel, hogy egy próba vízben tökéletesen feloldódik.

Az eosint *Caro* fedezte fel 1874-ben.

27. Anthrachinon-származékok előállítása.

I. Példa: β_1 -monoxianthrachinon, anthrachinon- β_1 -monosulfósavból.

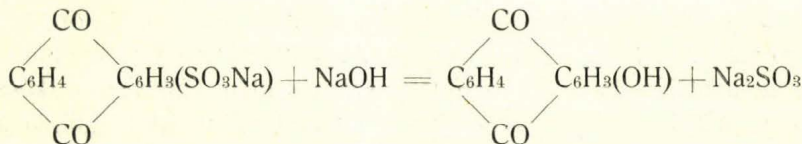


Előállítás.

100 g. kereskedelmi anthrachinonmonosulfósavas nátriumot a 44-ik rajzban látható autoklávban, fél liter 20⁰/₀-os nátronlúggal elegyítünk és 3—4 óráig, 155—165⁰-ra hevítjük. A piros olvadékot vízben feloldjuk forrón, sósavval kicsapjuk, a csapadékot, mely β_1 -monoxianthrachinonból és alizárinból áll, leszűrjük és barytvízzel főzzük. Ez báriumszármazékokat létesít, melyek közül az alizárinbárium vízben nem oldódik. Kihűlés után a vörös β_1 -monoxianthrachinon-oldatot az alizárinbáriumról leszűrjük és a vegyületet a szüredékből sósavval kicsapjuk. A csapadékot leszűrjük és forró alkoholból kétszer kristályosítjuk. Termelés 30 g.

Vegyfolyamat.

Az anthrachinon- β_1 -monosulfósavnak olyan nagy a hajlandósága alizárinná átalakulni (lásd a 3-ik példát), még akkor is, ha oxidáló anyagok jelenléte nélkül csupán alkáli hatásának teszszük ki, hogy minden elővigyázat ellenére sem sikerül az összes felhasznált sulfósavból monoxianthrachinon létesíteni. Ha a fennebbi hőfokokat, mennyiségeket stb. pontosan megtartjuk, mégis elérjük azt, hogy nagyobb mennyiségű monoxianthrachinonon kívül, csak kevesebb alizárin képződik, mi mellett azonban a sulfósav egy részenem vesz részt a reakcióban. Ezt elkerülni nem lehet, mert erősebb hatás esetén mint több alizárin létesülne. A β_1 -monoxianthrachinon keletkezését a következő reakcióegyenlet fejezi ki:

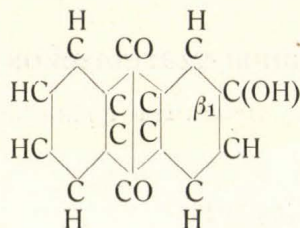


anthrachinon- β_1 -mono-
sulfósavasnátrium

β_1 -monoxianthrachinon

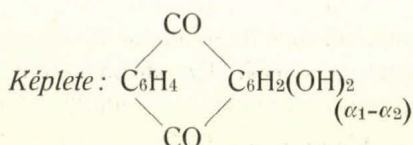
A vegyület azonosságának megállapítása és jellemző reakciói.

A β_1 -monoxianthrachinon fényes, aranysárga lemezekben kristályosodik, melyek 305⁰-on olvadnak, forró vízben, alkoholban, éterben oldódnak és szublimálhatók. A vegyület szerkezeti képlete:



(Lásd a 132—131. oldalon feltüntetett képleteket és az ezekkel kapcsolatos elméletet is.)

II. Példa: *Chinizárin* (α_1 - α_2 -dioxianthrachinon) phtálsavanhydridből és hydrochinonból.



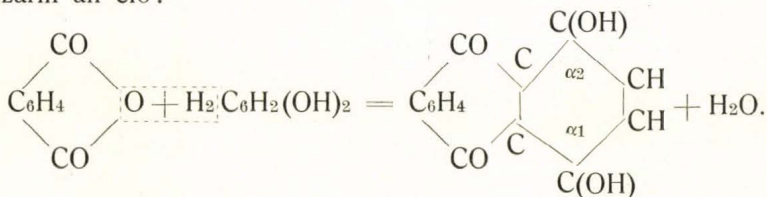
Előállítás.

20 g. phtálsavanhydridet 5 g. tiszta hydrochinonnal összedörzsölünk a keveréket lombikba teszszük, 100 g. tiszta tömény kénsavból és 10 g. vízből készített oldatot öntünk hozzá és három óráig olajfürdőn 170—180^o-ra, végül még egy óráig 200^o-ra hevítjük. A forró oldatot keverés közben, porcelláncsészébe, 400 cm³ vízbe öntjük, felforraljuk és vákuumszűrőn, forrón leszűrjük; a csapadékot vízzel még egyszer felforraljuk és ismét forrón szűrjük. A visszamaradó csapadékot 200 cm³ jégecettel forraljuk, forrón, vákuumban leszűrjük és ezt az eljárást a szűrőn visszamaradó csapadékkal megismételjük azzal a különbséggel, hogy most már csak 100 cm³ jégecetet használunk az oldáshoz. Ezáltal az összes chinizárin oldatba megy, míg a szűrőn elszenesedett bomlástermékek maradnak vissza. Az oldatokat egyesítve, ugyanakkora térfogatú forró vízzel elegyítjük. Kihülés közben a chinizárin kristályokban válik le, melyeket leszűrünk, vízzel többször kimosunk és előbb vízfürdőn, azután szárítószekrényben, 120^o-on megszáritunk. Minthogy ezen nyers chinizárin nehezen kristályosítható és tisztítható, szárítás után káliüvegből készült, kis retortából desztilláljuk oly módon, hogy a retortát nagy lánggal, közvetlenül, gyorsan hevítjük. A gyűjtőben és a retorta nyakában összegyűlt párlatot, kihülés után, finom porrá törjük és jégecetzéből átkristályosítjuk. A chinizárin az oldatból nagy narancssárga lemezekben kristályosodik ki, melyeket leszűrünk, azután előbb jégecettel, — melyet hovatovább több és több vízzel hígítunk — végül tiszta vízzel mosunk és vízfürdőn, majd szárítószekrényben, megszáritunk. Termelés 15—20 g. Miként az előbbi kísérlet, úgy ez is csak akkor sikerül jól, illetőleg csak akkor

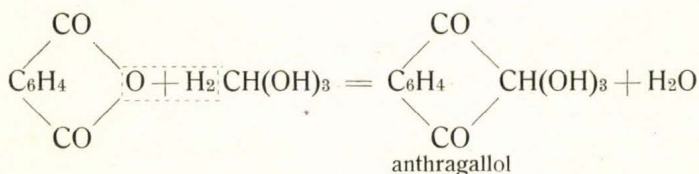
érünk el tiszta terméket és jó termelési hányadot, ha a hőfokokat, időpontokat, stb. pontosan megtartjuk.

Vegyfolyamat.

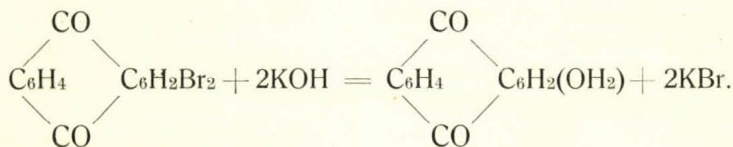
A 26-ik készítmény tárgyalásánál már említettem (259. oldal), hogy ha 1 molekula phtálsavanhydridre 1 molekula phenól hat, anthrachinon-származékok létesülnek. E szerint phtálsavanhydridből és hydrochinonból (p-dioxibenzól), p-dioxianthrachinon (α_1 - α_2 -dioxianthrachinon), az ú. n. chinizárin áll elő:



Hasonló módon kondenzálhatók más egy- és többvegyértékű phenólok phtálsavanhydriddel: mindeme reakciók oxianthrachinonokat eredményeznek. Így például, phtálsavanhydridből és pyrocatechinből (o-dioxibenzól) alizárin létesül. Ez a reakció elméletileg fontos, mert felvilágosít arról, hogy a hydroxylgyökök egymáshoz viszonyítva, minő helyzetet foglalnak el. (Lásd a III-ik példát.) Ha phtálsavanhydridet pyrogallollal (s-trioxibenzól) hevítünk, előáll a gyakorlati fontosságú anthragallol (trioxianthrachinon):



Az oxianthrachinonok úgy is létesíthetők, hogy chlór- vagy bróm-anthrachinont káliumhydroxiddal olvasztunk össze; a chinizárin ily módon α_1 - α_2 -dibrómanthrachinonból állítható elő:

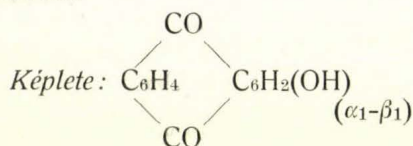


A vegyület azonosságának megállapítása és jellemző reakciói.

A chinizárin narancssárga, vagy sárgászörös lemezekben kristályosodik, melyek 194^o-on olvadnak, szublimálhatók, alkoholban, de különösen benzólban és alkálilúgokban jól oldódnak; az alkálioldat ibolyaszínű. (Az

összes oxianthrachinonokat jellemzi, hogy alkálilúgokban színesen oldódnak.) Ámbár, hogy a chinizárin, valamint oldatai színesek, továbbá hogy az alizárinnak, ezen fontos és értékes festéknek izomer vegyülete, maga nem festék, fénoxidokkal nem létesít festéklakkokat s a roston pácok segítségével nem rögzíthető. Mindezeknek a gyakorlati tapasztalatokon alapuló Liebermann és Kostanecki-féle elmélet szerint, az az oka, hogy benne a hydroxylgyökök nem szomszédosak. (Erre vonatkozólag bővebbet a következő példánál.)

III. Példa: Alizárin ($\alpha_1\text{-}\beta_1$ -dioxianthrachinon) anthrachinon- β_1 -monosulfósavból.

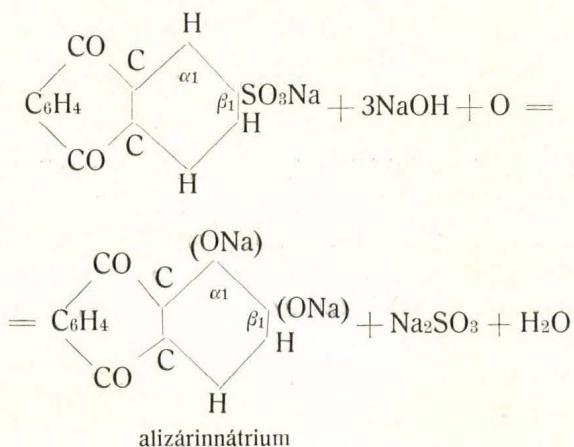


Előállítás.

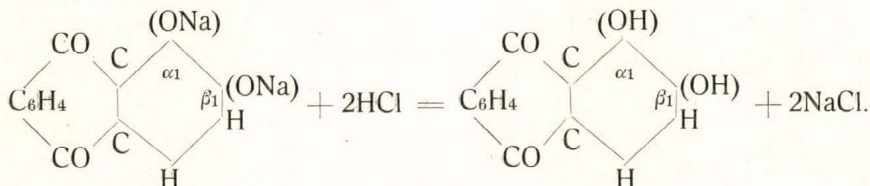
100 g. kereskedelmi anthrachinon- β_1 -monosulfósavas nátriumot 300 g. tiszta, porított nátriumhydroxiddal, 18 g. porrá tört káliumchloráttal és 400 cm³ vízzel elegyítünk és a 44-ik rajzban feltüntetett autoklávban, vagy csavarmenetes zárókupakkal ellátott bő vascsőben, 20 órán át, 170^o-ra hevítjük. Kihülés után az olvadékot forró vízzel többször kifőzzük, az oldatot leszűrjük, nagy porcelláncsészébe öntjük, felforraljuk és tömény sósavval megsavanyítjuk. A kiválott alizárincsapadékot vákuumszűrőn leszűrjük, hideg vízzel mossuk és agyagtányérokra felkenjük. Kis idő múlva, a készítmény egy részét négyszer annyi súlyrész vízzel, achátmoszárban jól összedörzsöljük, s az így létesült sűrű tömeget, mely a kereskedelmi „20^o/o-os alizárinpasztá“-val egyenlő értékű, porcellántégelyben (kenőcstégelyben) teszszük el. A többi készítményt szárító szekrényben, 120^o-on megszáritjuk. Teljesen tiszta alizárin előállítására, utóbbi egy részét kis retortából gyorsan átdestilláljuk, a páratot kihülés után, porrá törjük (lásd az előbbi készítménynél az erre vonatkozó utasításokat is) és jégecetből, vagy nitrobenzólból átkristályosítjuk. Termelési hányad 90^o/o.

Vegyfolyamat.

Ha anthrachinonmonosulfósavas nátriumot szilárd nátriumhydroxiddal olvasztunk össze, nemcsak a sulfógyök helyét foglalja el hydroxylgyök, hanem a sulfógyökkel szomszédos hidrogénatom is oxidálódik hydroxyllá és alizárin, illetőleg alizárinnátrium áll elő:

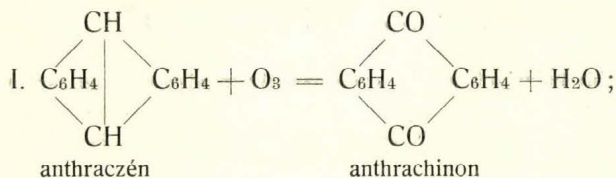


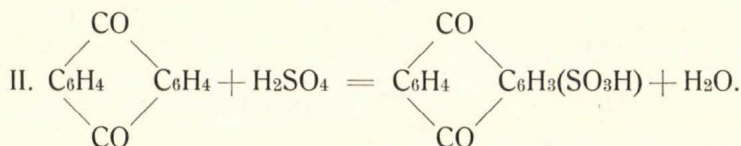
melyből sósavval szabad alizárin létesül:



Mint már az előbbi példánál mondtam, a sulfósav annyira hajlandó alizárinná oxidálódni, hogy a reakció oxidáló anyagok (káliumchlorát) jelenléte nélkül is, nagyrészt ebben az értelemben megy végbe. Régebben úgy is állították elő az alizárint, hogy a sulfósavat alkálifémhydroxiddal, adalék nélkül, csupán a levegőn olvasztották meg, midőn, a levegő oxigénje oxidálta a sulfógyökkel szomszédos hidrogénatomot.

Az alizárin előállítása anthrachinon- β_1 -monosulfósavból, Liebermann és Graebe azon nagyfontosságú fölfedezésén alapszik, hogy alizárin redukáláskor, anthraczént létesít. (Lásd a következő készítményt.) Ha ezt a reakciót megfordítjuk és az anthraczént oxidáljuk, ismét alizárin létesül. Így állítják elő nagyban a festéket; anthraczénból indulnak ki, mely tudvalevőleg a kőszénkátrány egyik legmagasabb forráspontú párlatának, az ú. n. anthraczénolajnak értékes alkotórésze. Az anthraczént, jégezetes oldatban salétromsavval anthrachinonná oxidálják, melyből, kénsavval való hevítés útján, előállítják az anthrachinonmonosulfósavat:





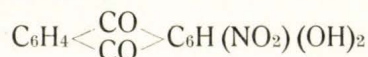
Ha a II. egyenlet szerint létesült reakcióelegyhez nátriumcarbonátot adagolunk, míg az oldat közömbös kémhatást mutat, az anthrachinon-monosulfósav csapadék alakjában kiválik, melyről a kénsavas oldatot egyszerűen leszűrjük. A sulfósav további feldolgozása alizárinná, nagyban is éppen úgy történik, a mint azt az előállítási példában ismertettük, azzal a különbséggel, hogy az olvasztáshoz keverőkészülékekkel felszerelt nagy autoklávokat használnak. A kész alizárin rendszerint 20%-os „paszta” alakjában kerül forgalomba.

A vegyület azonosságának megállapítása és jellemző reakciói.

A kristályos alizárin szép, üvegfényű, piros prizmákban vagy tűkben kristályosodik, melyek 289°-on olvadnak s jól szublimálnak. A festék forró vízben nehezen, alkoholban, étherben, valamint lúgokban (utóbbiakban ibolyásvörös színnel) könnyen oldódik. Fémoxidokkal oldhatatlan színes vegyületeket, ú. n. „lakk”-okat létesít. Ezen lakkok a szerint, hogy minő fémek oxidjait tartalmazzák, különböző színűek, így az alumínium- és ónlakk piros, a vasoxidlakk sötét ibolyaszínű, a chrómlakk granát illetőleg bordeauxvörös stb. Az alizárint és származékait ezen lakkok segítségével rögzítik a rostokon. (A festés módjairól bővebben a 31-ik fejezetben.)

Az alizárinon kívül di-, tri-, tetra-, penta- és hexaoxianthrachinonok, valamint ezeknek oxi-, nitró- stb. származékai ismeretesek, melyeknek nagy része szintén értékes festék. Tapasztalat szerint a rostot színező tulajdonságnak az anthrachinon-származékoknál az az előfeltétele, hogy a *benzólgyökhelyettesített két hydroxylgyök egymáshoz szomszédos (α - β) helyzetben legyen, mint például az alizárinnál.* (Liebermann- és Kostanecki-féle szabály.) Azon anthrachinon-származékok, melyeknél ezen feltétel nincsen meg, lehetnek ugyan szintén színes testek, létesíthetnek színes oldatokat, de a roston nem rögzíthetők, tehát nem festékek.* (Lásd a chinizárint.)

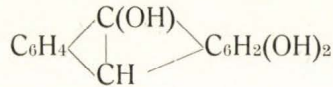
Az alizárin-származékok közül, mint festékek említendő a β -nitró-alizárin (alizárin-narancsvörös).



* Az újabb kutatások szerint ezen szabály minden esetben nem alkalmazható; ezen kivételes esetek azonban egyrészt oly ritkák, másrészt oly csekély fontosságúak, hogy külön felsorolásuk e munka keretét túllépné, míg azon belül a szabály általában érvényesnek tekinthető.

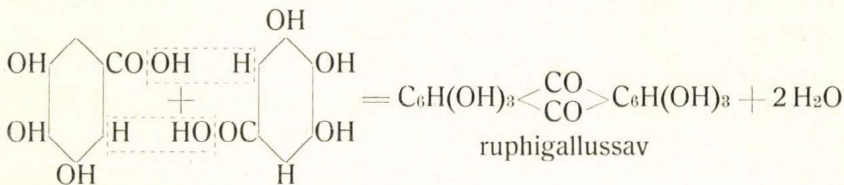
mely kénsavval és glicerinnel hevítve „alizarinkék“-et (chinolin-származékot) létesíti.

Ammóniával és cinkporral redukálva az alizarin, anthrarobint (dioxianthranolt) létesít:



melyet a gyógyászatban használnak.

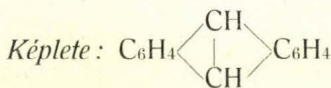
A trioxianthrachinonok közül fontos festékek a purpurin (α_1 - β_1 - α_2 -trioxianthrachinon) és az ezzel izomer flavopurpurin és anthrapurpurin, a tetraoxianthrachinonok közül az alizarinbordeaux, mely alizarinból füstölgő kénsav hatására létesül, továbbá a penta- és hexaoxianthrachinon (alizarincyanin), melyek chrómoxiddal kék festéklakkokat eredményeznek. A hexaoxianthrachinonok között, képződését tekintve, fontos a ruphigallussav (α_1 - β_1 - β_2 - α_3 - β_3 - β_4 -hexaoxianthrachinon), mely két molekula gallussavból (trioxibenzoésavból), kondenzálás útján létesül:



Az alizarin a természetben a krapp-gyökérben, glükozid alakjában (ruberithrinsav) fordul elő; a ruberithrinsav alizarinból és purpurinból áll.

28. Graebe- és Liebermann-féle anthracénszintézis. (Cinkporral végzett desztilláció.)

Athracén előállítása alizarinból, vagy chinizarinból.



Előállítás.

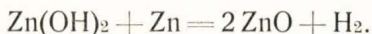
100 g. finom cinkporból, 30 cm³ vízzel pépet készítünk s ebbe kis mogorónagyságú horzsakődarabokat hengergetünk, oly módon, hogy azoknak felületét a pép teljesen bevonja. Ezután a darabokat a pépből csiptetővel kivesszük és porcelláncsészében, szabad lángon, melyet folytonosan mozgatunk, addig hevítjük, míg a víz elpárolgott. Időközben nehezen olvadó, 70 cm. hosszú káliumüvegcsövet (égető csövet) egyik végén vékonyan kihúzzunk, a szűkített részt azbesztdugóval lazán elzárjuk, erre 5 cm. hosszú cinkporréteget töltünk, utána 1—1.5 g.

alizárint vagy chinizárint teszünk, melyet előzőleg 10—15 g. cinkporral összekevertünk s végül a csövet 35 cm. hosszúságban a cinkbevonattal ellátott horzsakődarabokkal töltjük meg. Miután a csőnek óvatos rázogatóásával az anyag fölött végigfutó csatornát létesítettünk, a csövet kissé ferdén álló égetőkemenczére helyezük, úgy hogy a kihúzott vége valamivel magasabban fekszen és hogy ezen kihúzott része 5—6 cm.-t, a másik nyitott vége pedig 10—15 cm.-t álljon ki a kemenczéből. A cső hosszabbik, kiálló részére alkalmas kerek nyílással ellátott, nagy azbesztlemezt húzunk s azt szorosan a kemencze előfalához támasztjuk. Most a csövön a nélkül, hogy hevítőket, hidrogéngázáramot hajtunk keresztül, melyet előzőleg két, kénsavval megtöltött mosópalaczkon áthajtva, megszáritottunk. (A hidrogént legegyszerűbben a hidrogénnel telt bombából bocsátjuk ki. Ilyen bomba minden jobban felszerelt laboratóriumban található.) Bizonyos idő múlva megvizsgáljuk, hogy a gáz a levegőt teljesen kiszorította-e a csőből. E célból a cső nyílását rövid üvegcsővel felszerelt dugóval elzárjuk és a csövet, hosszabb kaucsukcső segítségével másik, térdalakban meghajlított üvegcsővel kötjük össze, melyet alkalmas edényben víz alá merítünk. A felszálló gázbuborékokat vízzel megtöltött s szájával lefelé, a cső nyílása fölé tartott kis kémcsőben gyűjtjük össze és ha a gáz a vizet a kémcsőből kiszorította, a kémcsövet szájával kis gázlánghoz tartjuk; ha a gáz csendesen ég el, akkor a készülékben már nincsen levegő s a hevítést megkezdhetjük, míg ha a gáz meggyújtásakor kisebbszerű robbanás (mely egyébiránt teljesen veszélytelen) következik be, akkor ez arra vall, hogy a csőben még levegő van. Ekkor még addig folytatjuk a hidrogén keresztülhajtását, míg az összegyűjtött hidrogén csendesen ég el.

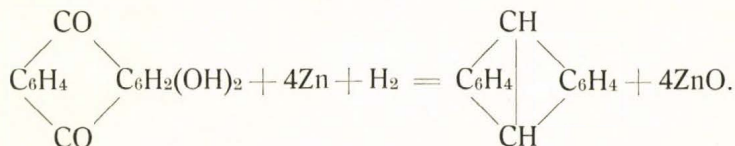
Ha megbizonyosodtunk a felől, hogy a készülékben tiszta hidrogéngáz van, a gázáram sebességét csökkentjük, úgy hogy a mosópalaczkban, másodpercenként csak két buborék szálljon fel, ezután a csőnek azt a részét, melyet horzsakődarabokkal töltöttünk meg, elkezdjük melegíteni, először kis lángokkal, melyeket fokozatosan erősítünk s végül a fedőlemezekeit felrakva erősen hevítünk. Ha a csőnek ezen része vörös izzó, a hátsó 5 cm.-es cinkporréteget hevítjük s ha az is izzik, fokozatosan és óvatosan melegítjük illetőleg hevítjük az alizárint, vagy chinizárint tartalmazó réteget is. A létesült anthraczén az égetőcsőnek elülső, hosszabbik végében kristályokban rakódik le. A reakció befejeztével a csövet — gyorsabb hidrogénáramban — kihűlni engedjük, az anthraczént tartalmazó elülső csőrészt lerepesztjük, a terméket a csőből, üvegpálca segítségével, eltávolítjuk és a 72. vagy 73. rajzban látható szublimálókészülékből szublimáljuk. A termelési hányad jól vezetett hevítésnél csaknem egyenlő a kiszámított értékkel. (A kísérlet rendszerint jól sikerül annak, ki a szerves égetésben gyakorlott.)

Vegyfolyamat.

A cinkpor, főleg magasabb hőmérsékleten, nagyon hatásos redukáló anyag, melynek segítségével csaknem az összes oxigéntartalmú, aromás vegyületekből elő lehet állítani a hozzájuk tartozó szénhidrogéneket. A cink oly módon hat, hogy a redukálódó vegyület oxigénjével, valamint a bevezetett hidrogénnel cinkhydroxidot létesít, mely még egy atóm cinkkel 2 molekula cinkoxidot alkot, mi mellett két atóm hidrogén szabadul fel:



E szerint az alizárin, illetőleg chinizárin redukciója a következő reakcióegyenlet értelmében megy végbe:

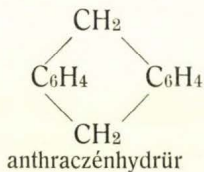


A vegyület azonosságának megállapítása és jellemző reakciói.

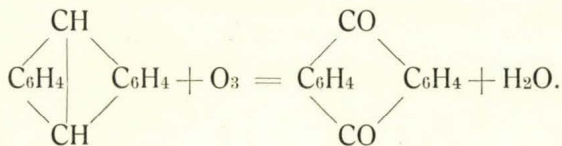
Az anthraczén szintelen lemezekben kristályosodik, melyek kéken színtjászik; vízben oldhatatlan, alkoholban és éterben nehezen, forró benzolban és jégezetben könnyen oldódik; 213^o-on olvad és 351^o-on forr; jól szublimál. Pikrinsavval (14-ik készítmény) addicziós terméket létesít, mely szép, vörös tükben kristályosodik. Verő napfény hatására, paraanthraczénné polymerizálódik:



redukáláskor hydroanthraczéneket (anthraczénhydrürt) létesít:



Oxidáláskor anthrachinon áll elő:



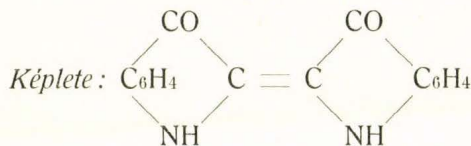
Kísérlet. Az előállított, szublimált anthraczént kémcsőben, kevés jégezetben feloldjuk, az anthraczén súlyának körülbelül kétszeresét tevő

chrómsavanhydridet keverünk hozzá és rövid ideig forraljuk. Ezután 4—5-ször akkora térfogat vízzel hígítjuk, a kiváltott anthrachinont leszűrjük, hígított kénsavval, majd vízzel mossuk és kémcsőben, keves jégcetzből átkristályosítjuk. A vegyület hosszú, szintelen tűkben kristályosodik ki, melyek 277^o-on olvadnak.

Történet. Az anthrachinonfestékek, közöttük első sorban az alizárin, a kátrányfestékiparnak kétségtelenül legfontosabb termékei. Utóbbit hosszú ideig a természetben előforduló krapp-növény (*Rubia tinctorium*) gyökeréből állították elő s még 1879-ben 70,000 tonna természetesen alizárint termeltek, 75—80 millió korona értékben. 1868-ban tették *Graebe* és *Liebermann* azon nagyfontosságú felfedezést, hogy az alizárin, cinkporral redukálva, anthraczént létesít, melyet, mint a kőszénkátrány egyik alkotórészét, már régebben ismertek. 1869-ben sikerült nevezett két vegyésznek, először alizárint mesterségesen előállítani oly módon, hogy az anthraczént anthrachinonná oxidálták, ennek dibromidját állították elő s ezt káliumhydroxiddal ömlesztették. Ugyanezen évben, *Caro*-val együtt előállították az alizárint, anthrachinonmonosulfósavból, mely eljárást ma is, lényegileg változatlanul, alkalmazzák az alizáringyártásnál. Ezen eljárást, egyébiránt, *Graebe*-ékkal majdnem egy időben főlkük függetlenül, *Perkin* H. angol chemikus is fölfedezte; a két azonos fölfedezésnek hosszú szabadalmi perek voltak következményei. A többi anthrachinonfestékek fölfedezése ezután, gyors egymásutánban következett. Az alizárin nagy ipari fontosságát és az előállítására szolgáló eljárások tökéletesedését mi sem jellemzi jobban, mint a festék árának fokozatos és tetemes csökkenése; 1870-ben ugyanis a festék kilogrammja 16—17 koronába, 1875-ben 8·60 koronába, 1890-ben 1·90—2·00 koronába és 1898-ban csak 1·70 koronába került. Németországban körülbelül 300,000—350,000 métermázsa 10—20^o/_o-os pasztát termelnek az utóbbi években, melyből körülbelül 100,000 métermázsa kerül kivitelre, 160,000 korona értékben.

29. A „Badische Anilin und Sodafabrik“ indigó-szintézise.

Indigókék phtálsavanhydridből.



Előállítás.

I. Phtálimid phtálsavanhydridből.

Lombikban, 200 g. phtálsavanhydridet (21-ik készítmény) kevés vízzel, melegítéssel, lehetőleg feloldunk; 120 cm³ 25^o/_o-os (0·910 fajsúlyú) ammóniaoldatot keverünk hozzá, még fél óráig hevítjük és végül, lapos csészében, csaknem teljesen bepároljuk. Lassú lehűtés közben a phtálimid

kikristályosodik. A kristályokat vákuumszűrőn leszűrjük, kevés vízzel kimossuk, azután vízből átkristályosítjuk. A kristályokat előbb szűrőpapiros között, végül szárítószekrényben, 50–60^o-on szárítjuk meg. Termelési hányad 90^o/o.

II. Anthranilsav phtálimidből.

160 g. phtálimidet 200 cm³ vízben feloldunk, a kihült oldathoz 58 cm³ (176 g.) brómot, azután kis részletekben, 300 g. káliumhydroxidből és 400 cm³ vízből készített oldatot elegyítünk és visszacsepegő hűtővel felszerelt lombikban, fél óráig forraljuk. Kihülés után az oldatot sósavval megsavanyítjuk, mire az anthranilsav (o-amidóbenzoésav) barnás színű kristálylapocskákban kiválik. Ezeket leszűrjük, vízzel kimossuk és vízfürdőn, két órán át szárítjuk. Termelési hányad 90^o/o.

Az előállításnál ügyelni kell arra, hogy az adott mennyiségnél több brómot ne használjunk, mert ez rossz termelési hányadot eredményez.

III. Anthranilecetsav anthranilsavból.

150 g. anthranilsav, 123 g. monochlórecetsav (9-ik aliphás készítmény) és 192 g. nátriumcarbonát elegyét 3–4 liter vízben melegítéssel (forralás kizárásával) feloldjuk, visszacsepegő hűtővel felszerelt lombikban (esetleg több lombikban) két órán át 80^o-ra hevítjük, azután kihűlni engedjük. A kihült oldathoz, kis részletekben, sósavat öntünk, míg az anthranilecetsav (phenylglycin-o-carbonsav) ki kezd válni. Üvegpálczával való dörzsölés által a kristályosodást elősegíthetjük. A homokszerű kristálypor alakjában kiválot vegyületet leszűrjük, vízzel kimossuk és szárítószekrényben, 100^o-on megszáritjuk. Ha egy részét tökéletesen tisztán akarjuk előállítani, például elemzés céljából, akkor azt forró methylalkoholban oldjuk fel, mely oldatból a sav kis tükben kristályosodik ki. A kiindulási anyagok oldatának hevítésénél arra kell vigyázni, hogy a 80^o-os hőmérsékletet túl ne lépjük, mert forraláskor sok anilidóecetsav létesül, minek következtében a termelési hányad anthranilecetsavban nagyon gyenge. Ha a kísérletet szabályszerűen végezzük, a termelési hányad 85^o/o.

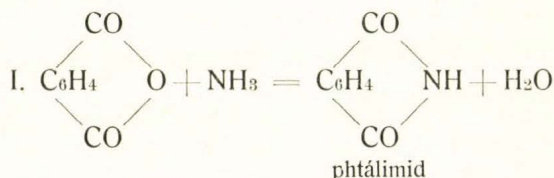
IV. Indigókék anthranilecetsavból.

100 g. anthranilecetsavat porcelláncsészében, kevés higított káli-lúggal megnedvesítünk, azután melegítjük és keverés közben annyi higított káli-lúgot öntünk hozzá, míg a sav teljesen feloldódott és az oldat éppen közömbös kémhatást mutat. Ezután az oldatot egészen bepároljuk és a sót szárítószekrényben, 120^o-on megszáritjuk. Időközben, nikkelsészében, 300 g. finoman porított káliumhydroxidot megolvasztunk és a hőmérséklet addig fokozzuk, míg az olvadékba mártott hőmérő 280^o-ot mutat. Ekkor a megszáritott káliumsót gyorsan egy részletben,

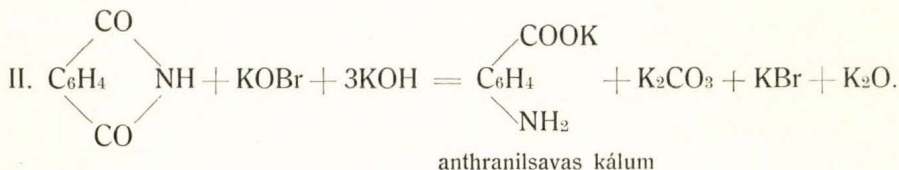
hozzáöntjük és az olvadékat azonnal, gondosan és alaposan kavarjuk (erős porcellánlapáttal), különben a termék elszenesedik. (Utóbbi gyenge, vagy felületes kavarási esetén, rendszerint bekövetkezik, az így létesült, finoman elosztott szén pedig, később az indigót annyira tisztátalanítja, hogy esetleg hasznavehetetlenné is válik; ezért nagyon kell ügyelni arra, hogy ezen kellemetlenséget elkerüljük.) Miután az olvadékat még 5—6 percig hevítettük, kihűlni engedjük, a kihűlt tömeget 1 liter vízben feloldjuk, visszacsepegő hűtővel felszerelt lombikban, fél óráig forraljuk, kihűtjük, 10 cm³ alkoholt öntünk hozzá és a vákuumszivattyú segítségével, 4—5 órán át, élénk levegőáramot hajtunk rajta keresztül. Eközben a levegő oxigénje az oldatban lévő indoxylt indigóvá oxidálja. Ha már semmi sem válik ki, a festéket leüllepdeni engedjük, vákuumszűrőn leszűrjük, először meleg vízzel, azután hígított sósavval, végül alkohollal mossuk, 60—70°-on megszáritjuk és porrá törjük. Termelés körülbelül 30 g. indigókék, a mi 45% termelési hányadot jelent.

Vegyfolyamat.

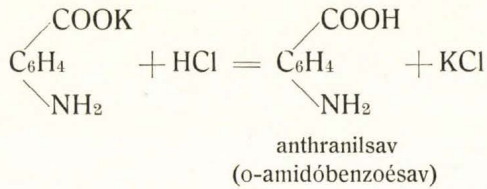
Csak körülbelül 10 éve annak, hogy a „Badische Anilin- und Sodafabrik“-nak sikerült, Heumann kísérletei nyomán, azt az eljárást kidolgozni, a melyet fennebb ismertettem, s mely szerint ma az indigót nagyban gyártják. Az eljárás, mint látható, több szakaszból áll. Kiindulási anyag a kőszénkátrányból nagy mennyiségben és olcsón előállítható naphthalin, melyből a 21-ik készítménynél ismertetett eljárás segítségével, phtálsavanhydridet létesítünk. A phtálsavanhydridre ammoniát engedünk hatni, miáltal phtálimid keletkezik:



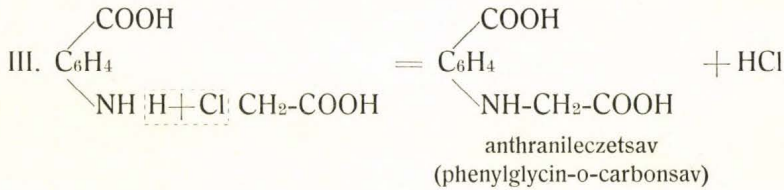
Ha phtálimidre kálilúg és bróm hat, anthranilsavas kálium létesül oly módon, hogy a kálilúg a brómmal hypobromitot alkot, mely lúgos oldatban a phtálimidet, oxidálás és helycsere útján, anthranilsavvá, illetőleg ezen sav káliumsójjá alakítja át:



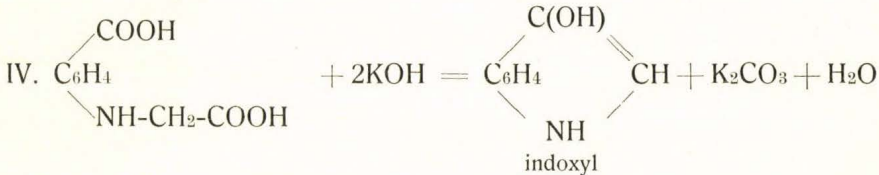
melyből a szabad savat sósavval választjuk le:



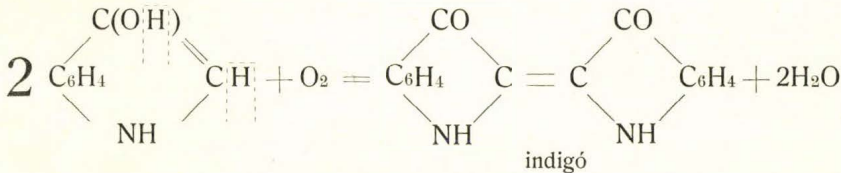
Az anthranilsav monochlóreczetsavval, egy molekula sósav elemeinek kiválása következtében, anthranileczetsavvá kondenzálódik:



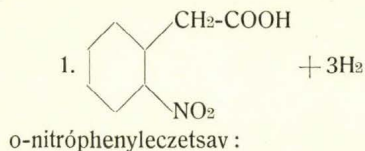
Ez alkálifémhydroxiddal összeolvasztva, indoxylt alkot:



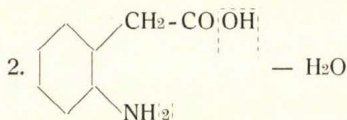
melynek két molekulája a levegő oxigénjének hatására, oxidálódik, illetőleg kondenzálódik és indigót létesít:



Az indigónak régebbi keletű, B a e y e r A. és tanítványai által kidolgozott szintézisei, melyeknek azonban gyakorlati jelentősége csekély, mind o-nitróvegyületekből, mint o-nitróphenylpropiolsavból, o-nitróbenzaldehydből és o-nitróphenyleczetsavból indulnak ki. Ezen nitróvegyületek közbeeső származékok gyanánt, isatogénvegyületeket, illetőleg isatint, végül pedig indoxylt létesítenek, mely azután indigóvá oxidálódik. Elméletileg és történelmileg fontos az indigónak ez az előállítása phenyleczetsavból, mely szintézisnek menete a következő:

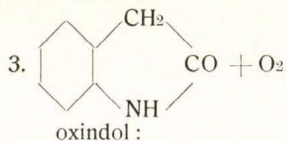


redukáljuk :

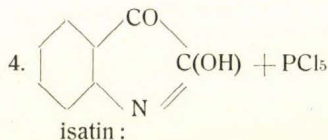


o-amidóphenylecetsav :

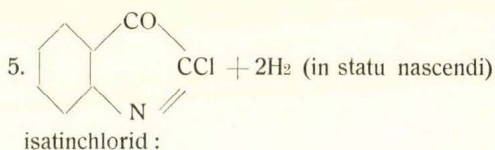
egy mol. vizet vonunk el :



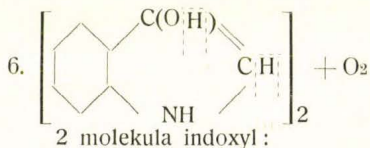
oxidáljuk :



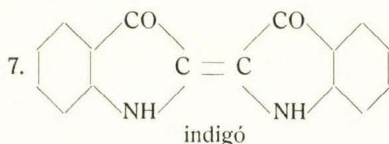
előállítjuk a chloridot :



redukáljuk :



oxidáljuk :



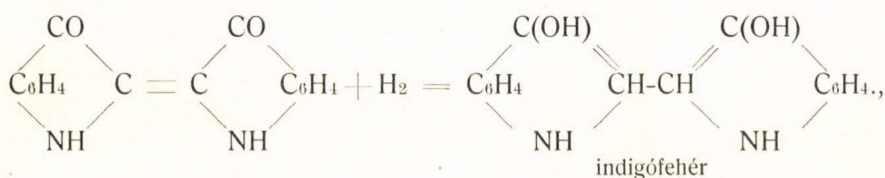
A vegyület azonosságának megállapítása és jellemző reakciói.

A fent ismertetett eljárás szerint előállított indigó sötétkék, rézfényű, kristályos por; elégetéskor hamut (tisztátalanságokat) nem hagy vissza, a legtöbb, közönséges szerves oldószerben oldhatatlan. Forró anilinben kék színnel, paraffinban bíborpiros színnel oldódik; feloldható még forró terpentinolajban és megolvasztott phtálsavanhydridben is. Nem olvasztható. Hevítéskor, közönséges légnyomás alatt, részben elszenesedik, részben szublimál, léghijjas térben bomlás nélkül, sötétvörös gőzzé alakul, mely lehűtve, kristályokká sűrűsödik.

1. kísérlet. Indigót, a 73-ik rajzban látható szublimáló készülékben, erős vákuumban, óvatosan, kis szabad lángon, szublimálunk: a vegyület semmi, vagy csekély maradékot hagyva hátra, vörös gőzzé változik, mely a készülék hidegebb csövében, vöröseskék, fémfényű prizmaalakú kristályokban rakódik le.

Kristályosítható kevés, forró anilinból is.

Ha az indigót ferrosulfát és alkálifémhydroxid, vagy szőlőcukor és alkálifémhydroxid elegyével elegyítjük, illetőleg melegítjük, „indigófehér“-re redukálódik:



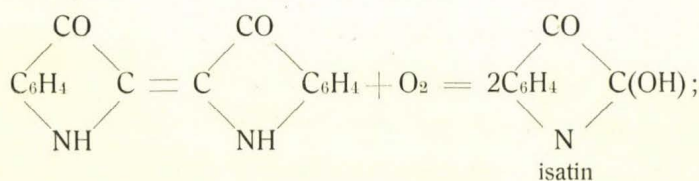
2. kísérlet. Fél g. finoman porított indigóhoz, porcelláncsészében, 20 cm³ tömény alkálilúgot és néhány cm³ ferrosulfátoldatot öntünk és keverés közben, gyengén melegítjük, míg az indigó feloldódott és az oldat színtelen, vagy gyengén sárgás, illetve zöldes színű lett. Most az oldatot vízzel hígítjuk és a levegőn állni hagyjuk, mire rövid idő múlva, a folyadék felszínén kék, fémfényű bőröske képződik, mely indigó.

Az indigófehér kristályos por, mely alkoholban, éterben és alkálilúgokban oldódik; oldatában a levegő oxigénje ismét indigóvá oxidálja. A reakciót az indigóval való festésnél gyakorlatilag alkalmazzák. (Lásd 31-ik fejezetet.)

Az indigót tömény, még inkább füstölgő kénsav, melegítéskor feloldja és vele indigómonosulfósavat és disulfósavat létesít.

Előbbi nehezen, utóbbi könnyen oldódik vízben; nátriumsóik a kereskedelemben, „indigókármin“ név alatt ismeretesek.

Az indigó salétromsavval isatinná oxidálható:



alkálilúggal desztillálva, anilint, alkálifémhydroxiddal összeolvastva indoxylt, alkálifémhydroxiddal és magándioxiddal oxidálva, anthranilsavat létesít.

Történet. Az indigó a természetben az ú. n. indigónövényben (*Indigofera tinctoria*) és a festő csüllengben (*Isatis tinctoria*) fordul elő, számottevőbb mennyiségben „indican“ nevű glükozid alakjában. Ebből hígított savak, vagy víz jelenlétében a levegő oxigénjének hatására, választható le. A legtöbb

természetes indigót Indiából hozták be, s még 1896-ban az összes termelést 8000 tonnára becsülték. 1897-ben sikerült a „Badische Anilin und Soda-fabrik“-ban az indigónak nagyban való gyakorlati előállítását megvalósítani, s azóta a behozatal, főként Németországba, mely addig főfogyasztó gyanánt szerepelt, rendkívüli módon csökkent. Így például 1896-ban Németországba még 19,733 métermázsas indigót vittek be, 1898-ban (tehát egy évvel rá, hogy az ipari előállítás sikerült) már csak 10,555 métermázsát. Ezután a bevétel folytonosan csökkent, melylyel évről évre nagyobb kivétel áll szemben, mint azt az alábbi táblázatból láthatni :

	Bevétel : Mm.	Érték : Mk.	Kivétel : Mm.	Érték : Mk.
1904	2,600	1.350,000	83,000	21.661,000
1905	1,970	1.202,000	111,650	25.721,000
1906	1,130	780,000	127,320	29.263,000

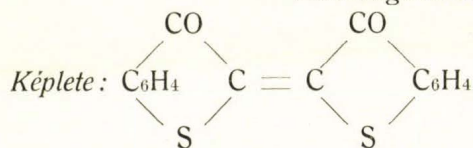
Ma nagyobb mennyiségű, természetes indigó egyáltalán nem kerül Európába.

A gyári termelés arányában csökkent az indigó ára is, a mennyiben az 1897-ig (míg csak természetes indigó került forgalomba) kilogrammonként 16—20 márka, 1906-ban pedig csak hét márka volt.

Az indigóval való festést, úgy látszik, már a legrégebbi korban ismerték ; erre vall legalább is, hogy az egyiptomi, ókori sírokban, a mumiákon, indigóval festett szalagokat találtak. Később a festés módja feledésbe mehetett, mert a rómaiak az indigót nem használták, minthogy feloldani nem tudták. Csak a középkor vége felé fedezték fel újra az indigóval való festést. Kezdetben, az Európában előforduló festőcsüllengből termelt indigót használták, melyet csak hosszú küzdelem után, a 17-ik század végén szorított ki a használatból az indiai indigó. Ennek bevitelét Német- és Franciaországban, időközben többször, halálbüntetés terhe alatt tiltották és ismét csak 1737-ben engedélyezték. Ezen időtől fogva 1898-ig, a legtöbb indigó Indiából került Európába.

30. Friedländer P. thióindigóvörös-szintézise.

Thióindigóvörös.



Előállítás.

I. Dithiósalicylsav, illetőleg thiósalicylsav anthranilsavból.

Porcellánserpenyőben 137 g. anthranilsavat (29 II. készítmény) 500 cm³ vízzel és 240 g. tömény sósavval elegyítünk, apróra tört jeget

teszünk hozzá és 69 g. nátriumnitritből készített tömény, vizes oldattal diazotáljuk (157-ik oldal). Időközben 36·6 g. kénvirágot 260 g. nátrium-sulfidban feloldunk, az oldatot 120 g. 1·383 fajsúlyú nátronlúgból és 260 cm³ vízből készített oldattal hígítjuk és 300 g. apróra tört jeget teszünk hozzá. Ehhez az oldathoz, az előzőleg készített diazóoldatot, folytonos keverés közben, hozzácsurgatjuk, miközben az elegy hőmérsékletét jéggel úgy szabályozzuk, hogy az a diazóoldat hozzácsurgatása alatt, 5° fölé ne emelkedjék. Élénk habzás közben nitrogén távozik el és az elegy hőmérséklete gyorsan 15—25°-ra emelkedik, miközben dithiósalicylsav létesül. Néhány órai állás után az oldathoz addig öntünk sósavat, míg kongópapirirossal, határozottan savanyú reakciót (189-ik oldal) észlelünk. A kiválot dithiósalicylsavat leszűrjük és egy liter vízzel kimossuk. Ezután a csapadékot 60 g. víztől mentes nátriumcarbonáttól készített vizes oldattal forraljuk, míg a sav feloldódott, az oldatot, az esetleg kiválot kénről leszűrjük, 80 g. finoman vasreszeléket teszünk hozzá és keverés közben néhány óráig forraljuk. (A hevítést célszerűen porcellánserpenyőben végezzük és az elpárolgó vizet időnként pótoljuk.) A hevítéssel felhagyunk, ha a leszűrt, nátronlúggal lúgosított próba, sósavval megsavanyítva, hidrogénsulfidszagot nem terjeszt, hanem csapadékot (thiósalicylsavat) létesít, mely hideg alkoholban könnyen és teljesen feloldódik. Ekkor a reakcióelegyhez 120 g. 1·383 fajsúlyú nátronlúgot öntünk és felforraljuk, mire a vas kicsapódik, melyről a folyadékot leszűrjük. A szüredékhez, azon forrón, sósavat csurgatunk addig, míg több csapadék már nem létesül, azután az elegyet kihűtjük. A thiósalicylsav szintelen, vagy gyengén sárgás kristályos csapadék alakjában válik ki; ezt leszűrjük, vízzel kimossuk és agyagtányérra fölkenve, megszáritjuk.

II. *o*-carboxy-phenylthioglycolsav thiósalicylsavból.

15·4 g. thiósalicylsavat vízben, 24 g. 1·383 fajsúlyú nátronlúg hozzáelegyítésével feloldunk, 9·5 g. chlőreczetsavból, 6 g. víztől mentes nátriumcarbonáttól és vízből készített oldatot öntünk hozzá és gyengén melegítjük. Ezután az oldatot sósavval megsavanyítjuk, mire az *o*-carboxy-phenylthioglycolsav fehér kristályokban kiválik; Ezt leszűrjük, vízzel kimossuk és agyagtányérra felkenve, megszáritjuk.

III. *α*-oxythionaphténcarbonsav, illetőleg *α*-oxythionaphtén, *o*-carboxy-phenylthioglycolsavból.

20 g. *o*-carboxy-phenylthioglycolsavat kevés vízzel összedörzsölünk s az így létesült pépet, 100 g. nátriumhydroxidből és 20 cm³ vízből készített és 100°-ra hevített oldathoz adagoljuk; ezután az elegyet, körülbelül egy óráig, 170—200°-ra hevítjük. Kihülés után az olvadékot kevés vízben feloldjuk és óvatosan, hogy az erősebb fölmelegedést kikerüljük, sósavval megsavanyítjuk. Az *α*-oxydithionaphtén-*β*-carbonsav kiválik. Ezt

leszűrjük és anyagtányérra fölkenve, szárítjuk. Ha a sósavval megsavanyított oldatot melegítjük, míg a széndioxidfejlődés megszűnt, a carbonsav α -oxythiónaphténné alakul át, mely kihűléskor kristályosan válik le. Ezt is leszűrjük és ismert módon szárítjuk.

IV. Thióindigó α -thiónaphténből, illetőleg o-carboxyphenylthioglycolsavból.

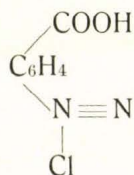
Az α -oxythiónaphténből a thióindigót úgy állítják elő, hogy a thiónaphtént vízben, melyet kevés nátronlúggal gyengén lúgosítottunk, feloldjuk és addig öntünk hozzá ferricyánkáliumoldatot, míg több vörös csapadék már nem létesül. A csapadékot azonnal leszűrjük és vízzel jól kimossuk. Az így előállított thióindigót paszta, vagy por alakjában használhatjuk, s utóbbi esetben a csapadékot, előbb agyagtányéron, azután exszikkátorban megszáritjuk.

Ha o-carboxy-phenylglycolsavból közvetlenül akarunk thióindigót létesíteni, akkor a káliumhydroxiddal készített és vízben feloldott olvadékhoz 200 cm^3 1.99 fajsúlyú sósavat öntünk, azután ferricyánkáliumoldatot addig csurgatunk hozzá, míg a vörös csapadék képződése befejeződik. Ha a sósav hozzáadásakor csapadék keletkeznék, ezt mielőtt az oldathoz ferricyánkáliumot tennénk, kevés nátronlúggal ismét eltüntetjük.

Vegyfolyamat.

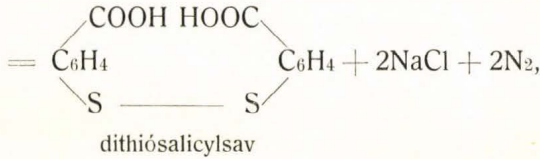
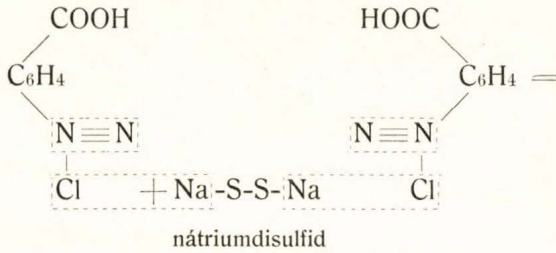
1907-ben Friedländer P.-nek sikerült az indigókék kéntartalmú mását, a thióindigót előállítani; általa a kátrányfestékipar egy új, nagyon értékes festékekkel gyarapodott, mely sok tekintetben az indigókéket felülmulja. A thióindigó szintézisének menete, kezdetben azonos a 29-ik példában ismertetett indigókék előállítási eljárás menetével, a mennyiben itt is naphtalinból indulunk ki, melyből, egészen azon a módon, mint az indigókéknél, anthranilsavat létesítünk. Innentől fogva azután más eljárást követünk, t. i.

I. Az anthranilsavat először is diazotáljuk:

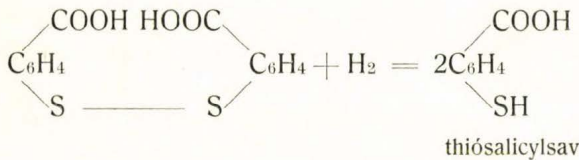


anthranilsav diazóvegyülete

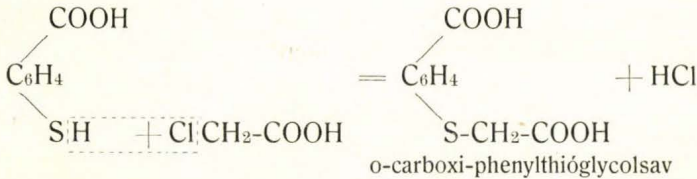
Ha az így előállított diazóvegyület két molekulájára, egy molekula nátriumsulfid hat (ezt úgy állítjuk elő, hogy kénvirágot nátriumsulfidban oldunk fel), dithiósalicylsav létesül:



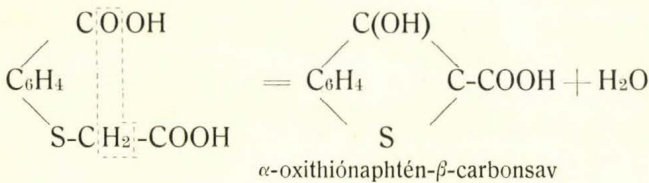
mely fémes vas (vagy fémes cink) segítségével, könnyen redukálható thiósalicylsavvá:



II. A thiósalicylsav (illetőleg annak nátriumsója) monochlórecet-savval kondenzálva, o-carboxi-phenylthioglycolsavat (mely a phenylglycin-o-carbonsavnak felel meg) létesít:



III. Az o-carboxi-phenylthioglycolsav, nátriumhydroxiddal összeolvasztva, egy molekula víz elemeinek kiválása következtében α -oxi-naphén- β -carbonsavvá alakul át:



mely melegítéskor, nagyon könnyen egy molekula széndioxidot veszít, mi mellett az indoxylnak megfelelő α -oxithiönaphén létesül:

A vegyület azonosságának megállapítása és jellemző reakciói.

A thióindigó, mely egy év óta „thióindigóvörös B.“ elnevezés alatt kerül forgalomba, kékesvörös por, mely mint festék, értékesebb, az indigókéknél, a mennyiben fény és oxidáló anyagokkal szemben jóval ellentállóbb, mint amaz. Alkálikus redukáló anyagok, mint cinkpor és alkálifémhydroxid, hydrosulfit, nátriumsulfid, stb. gyengén sárgás színű, lúgokban oldható leukóvegyületté redukálják, melynek felületén, a levegőn, vörös bőröcske képződik (épen úgy, miként az indigófehéren a kék bőröcske (279. oldal), azaz ismét thióindigóvörössé oxidálódik. A leukóvegyület oldata az állati és növényi rostot nagyon, valódi vörösre festi.

Feltehető, hogy a thióindigónak már eddig előállított, s még előállításra váró származékai és változatai, nem egy értékes és gyakorlati fontosságú festékekkel fogják szaporítani az eddig ismert mesterséges kátrányfestékek számát.

31. A festékek gyakorlati alkalmazása; festési eljárások és a festés valódiságának vizsgálata.

I. Festés.

Azon festékeknek, melyek a szerves készítmények keretébe tartoznak, tehát a szintézissel előállított kőszénkátrányfestékeknek alkalmazása festésre, nagyon sokoldalú, a szerint, hogy miféle anyagokat festünk. Ilyen anyagok a természetes állati és növényi rostok, valamint az ezekből mesterségesen előállított termékek, mint bőr, papiros, celluloid, műselyem, stb. Úgy elméleti, mint gyakorlati szempontból lényegesen fontosabbak az elsők, miért is a következőkben csakis az állati és növényi rostanyagoknak — főleg a gyapjúnak és gyapotnak — festésénél követendő eljárásokról lesz szó.

Úgy a gyapotot, mint a gyapjút festhetjük laza (nyers) állapotban, valamint fonállá sodort, illetőleg kelmévé szövött alakban is; a különbség inkább kereskedelmi, mint műszaki szempontból fontos, a mennyiben, mind a három alakban való festés közelítőleg azonos módon történik, s mélyrehatóbb különbség az eljárások között nincsen. Annál fontosabb akár az állati, akár a növényi rostanyagnak, tisztasága. Ha a rost, illetőleg fonál, vagy kelme egészben, vagy egyes részeiben tisztátalanságokat (zsírt, festékfoltokat, sókat, és más ilyen anyagokat) tartalmaz, a festék vagy egyáltalán nem „fogja meg“, vagy piszkos, határozatlan színű lesz, vagy legalább is egyenlőtlen, foltos festést eredményez. Ezért a nyers rostanyagot a festés előtt gondosan tisztítani, fehéríteni kell, a mi nagyban úgy történik, hogy chlór, ózon, kénessav, stb. hatásának teszik ki,

azután szappan és lúgoldatokban mossák. Kicsiben, a laboratóriumban ezen eljárások nehezen, s csak tökéletlenül vihetők keresztül, azért a festési kísérletekhez már eleve fehérített és tisztított rostanyagokat használunk, még pedig:

1. fehér, tiszta gyapjúkelmét (czélszerűen vékony gyapjúflanelt) és esetleg, ha hozzá juthatunk, középvastag, fehér gyapjúpamutot;
2. vegytiszta gyapotot, mely minden drogueriában kapható;
3. fehér középvastag gyapotpamutot;
4. vékony, fehér tiszta gyapotkelmét, ú. n. sifont;
5. lenvászonkelmét (czélszerűen régi, sokat mosott vászonzsebkendőket);

A kelmét 2—3 cm. széles és 10—20 cm. hosszú darabokra, a pamutot 30—40 cm. hosszú, szálakra vágjuk szét. Festés előtt, a rostanyagot következő módon tisztítjuk: 2—3 g. nátriumcarbonátot feloldunk, egy liter vízben s a rostanyagot ebben az oldatban 1—2 óráig főzzük, azután vízvezetéki meleg vízben, majd desztillált vízben jól kimossuk, erősen kicsavarjuk (tisztá, zsírtól mentes kézzel) a nélkül, hogy megszáradni hagynók, a festéköldatba mártjuk. Ha a tisztított, rostanyag egészen megszáradt volna, negyed óráig langyos, desztillált vízbe áztatjuk, s csak azután festjük. A tisztított rostanyagokat kartonskatulyában tartjuk s csakis porcellánvégű alaposan letörölt csiptetővel nyúlunk hozzájuk.

A kelmefestés kevés kivétellel, gyengén savanyított, vagy lúgosított, vizes oldatokban történik, miért is csak azon festékek használhatók közvetlenül festésre, melyek vízben oldhatók. A legtöbb szintézissel előállított festéknek megvan ezen tulajdonsága, illetőleg könnyen létesíthetők olyan származékai, melyek vízben oldódnak és szintén festékek (Lásd az ezoint a 263-ik oldalon). A mely festékek vízben oldhatatlanok, festésre közvetlenül nem használhatók. Minthogy azonban éppen ezek között található a legvalódibb, tehát legértékesebb festékeket (alizárin, indigó, stb.), azért eljárásokat dolgoztak ki, a melyek szerint ezek a festékek is alkalmazhatók a kelmefestésre. (Lásd alább.)

A festékek a rostanyagokkal szemben nem egyformán viselkednek; némelyek közvetlenül, minden további eljárás nélkül, festik a vizes oldataikba mártott kelmét, fonalat, míg mások csak akkor, ha a rostanyagot előzőleg, megfelelő módon páczoltuk s megint mások közvetlen festésre egyáltalán nem használhatók, minthogy vízben oldhatatlanok, ha tehát velük festeni akarunk, alkotórészeikből (vízben oldódó leukovegyületeikből) kell őket, magán a festendő rostanyagon, illetőleg kelmén előidézni. Ezeken kívül, különbség van az állati és növényi eredetű rostanyagok festése között is. Sok festék, mely a gyapjút (selymet) közvetlenül festi, gyapotra (lenvászonra) csak páczok segítségével rögzíthető és megfordítva. Azokat a festékeket, a melyek akár a gyapjút, akár a gyapotot közvetlenül

festik, *szubsztantív festékeknek* nevezzük; azok a festékek, melyek csak a páczokkal előkezelt gyapjút és gyapotot festik, *adjektív festékek*, végül azok, melyek alkotórészeikből, illetőleg leukóvegyületeikből, magán a rostanyagon létesíttetnek, *előidézett festékek*.

Ehhez képest háromféle festési eljárást is különböztetünk meg, ú. m.:

1. a közvetlen festést;
2. a páczok segítségével való festést; és
3. az előidéző festést;

mely három eljárást alapul véve, a festékeket (fontosabbakat) következőképpen osztályozzuk:

1. Közvetlenül festenek:	}	gyapjút	monoazó és diazófestékek (helianthin, biebrichi skarlát, ponceau, naphtólfekete, stb.), triphenylmethánfestékek (<i>fuchsin</i> ,* <i>malachitzöld</i> , eosin, rhodamin, stb.), azinek, akridinek (safranin, akridinsárga, chinolinsárga), <i>pikrinsav</i> .
		gyapotot	<i>kongóvörös</i> , kénfestékek (<i>kénfekete</i> , immedialfekete).
		gyapjút és gyapotot	p-diaminfestékek (kongóvörös, diaminibolya, stb.)
2. Páczok segítségével festenek:	}	gyapotot	alízárinfestékek (purpurin, törökvörös), <i>kristályibolya</i> , <i>metylénkék</i> , <i>safranin</i> , akridinsárga, rhodamin, stb.
		gyapjút és gyapotot	alízárinfestékek (<i>alízárin</i> , <i>alízárinfekete</i> , alízárinnarancssárga, alízárinkék, <i>alízárinvörös</i> S. stb.)
3. A rostot előidézve festenek:	}	gyapjút és gyapotot	p-diaminfestékek (diaminfekete), csávanfestékek (<i>indigókék</i> , thióindigóvörös, thióindigóskarlát), azófestékek (paravörös, <i>anilinfekete</i>).

A kelmefestő iparban szokásos a festéshez használt anyagok mennyiségét a festendő rostanyag mennyiségének %-ában kifejezni. Így például 5%-os festés alatt azt értjük, hogy 100 g. gyapjúra (gyapotra, stb.) 5 g. festéket használunk fel. Ha azt olvassuk, hogy például a festékfürdőhöz 4% kénsav elegyítetik, ez annyit jelent, hogy 100 g. gyapjúra 4 g. 100%-os kénsav (vagy 40 g. 10%-os kénsav, a mi egyre megy) használandó, stb.

Általában a festés erősen higított oldatokban történik. Kicsiben

* A dült betűkkel nyomtatott festékekkel való festést, alább, példákban ismertetem.

(a következő kísérleteknél) célszerűen, körülbelül 0·5 g. festéket mérünk le, s ezt az ezerszeres mennyiségű vízben (desztillált vízben) oldjuk fel, miáltal 1⁰/₀₀-es oldat létesül. Ha például 20 g. gyapotot akarunk 2⁰/₀ festékkal festeni, akkor az 1⁰/₀₀-es oldatból $\frac{1000 \times 20 \times 2}{100} = 400 \text{ cm}^3$ festékoldatot kell felhasználnunk, melyet célszerűen még fél akkora térfogatrészt vízzel hígítunk.

A festést porcellánserpenyőben, vagy csészében végezzük, s a rostanyagot, az oldatban, legömbölyített végű, használat előtt borszeszbe mártott és gondosan letörölt, erős üvegpálczával kevergetjük. A rostanyagot (kelmét) sohasem kézzel, hanem mindig a 286. oldalon említett csipetű segítségével teszszük bele a festékoldatba. A nedves, festett kelméhez tiszta kézzel is hozzányúlhatunk, de célszerűbb azt is csipetűvel megfogni, hogy kezeinket, a gyakran csak nehezen eltávolítható, megfestődéstől megóvjuk.

1. Közvetlen festés.

Ez a rostanyagfestés legegyszerűbb módja, mely abban áll, hogy a festéket vízben feloldjuk, az oldatot melegítjük, illetőleg forraljuk, s ezen forró oldatba mártjuk a rostanyagot. A festés időtartama rendszerint egy óra, s az alkalmazott hőmérséklet 80—100⁰. Az oldatba, használat előtt, rendszerint, bizonyos anyagokat teszünk, melyek a festéknek a roston való rögzítését elősegítik. *Megjegyzendő, hogy az állati rostok (gyapjú, selyem) lúgokkal szemben, a növényi rostok (gyapot, len) savakkal szemben, főleg forraláskor, rendkívül érzékenyek.* Ezért gyapjút (selymet) általában savanyú festékfürdőkben (kénsav, diszulfát, eczetsav hozzáadásával), míg gyapotot közömbös, vagy lúgos fürdőben (konyhasó, nátriumsulfát, nátriumsulfid, nátriumcarbonát hozzáadásával) festünk. Gyapjúnak és gyapotnak egyidejű (félgyapjú) festése közömbös, vagy gyengén savanyú fürdőben (bórax, nátriumphosphát hozzáadásával) történik. Bázisos festékek használatakor (ilyenek a fuchsin, malachitöld, stb.) a gyapjút is közömbös fürdőben festjük, míg ha a festék maga is savanyú, a fürdőt megsavanyítjuk.

1. példa: Gyapjú festése fuchsinnal (2⁰/₀-os festés).

Közelítőleg 0·5 g. fuchsint 500 cm³ vízben feloldunk, az oldatból 200 cm³-t elveszünk, ezt 150 cm³ vízzel hígítjuk és 30—40⁰-ra melegítjük. Ezen a hőfokon 10 g. tiszta, nedves gyapjút (flanelkelmét, vagy pamutot) mártunk a fürdőbe és a hőfokot, 20 perc alatt, 80—85⁰-ra emeljük, miközben a rostanyagot folytonosan keverjük. Ezután a fürdő hőmérsékletét, fél órán át, 80⁰-on tartjuk, melynek elteltével a festett gyapjút a fürdőből kivesszük, folyó vízben addig mossuk (öblögetjük), míg a mosóvíz szintelenül folyik le, azután megszáritjuk.

Megjegyzés. A festés csak akkor lesz egyenletes és tartós, ha a festék a rostanyagoknak minden részét egyenletesen éri és jól átjárja. Ezt csak gondos és alapos keveréssel érhetjük el. *Ezért a rostanyagot a fürdőben folytonosan kell mozgatni, üvegpálcza segítségével többször megforgatni, stb.* A kezelésnek ezen módja az összes következő festési kísérleteknél is elmaradhatatlan. *A festett rostanyagnak kimosása is fontos, s úgyszólván soha el nem kerülhető eljárás, melynek ugyancsak alaposan kell történnie, különben a kelme, vagy fonál később megnedvesedve, „színt ereszt”.* Az olyan festékek, a melyekkel megfestett rostanyag a kimosást gyengén langyos, vagy legalább is 14—16^o-os vízben sem tűri el, melyek tehát a rostokhoz olyan gyengén tapadnak, hogy azokról a víz nehézség nélkül ismét leoldja őket, a kelme- és fonálfestésre nem alkalmasak; az ilyen festékek értéktelenek, létesítsenek egyébként még oly élénk, szép színeket is.

2. *Példa: Gyapjú festése malachitzölddel (3^o/_o-os festés).*

600 cm³ 1^o/_o-es festékoldatot 300 cm³ vízzel hígítunk, 25—30^o-ra melegítjük, 15 g. nedves gyapjút (célszerűen flanelt) mártunk bele és a fürdő hőmérsékletét fél óra alatt 80^o-ra emeljük, miközben a kelmét üvegpálczával folytonosan keverjük. Ezután a fürdőt még 20 perczig 80^o-on tartjuk s végül a festett kelmét kivéve, az első példában adott utasítás szerint kimossuk és megszáritjuk.

3. *Példa: Gyapjú festése pikrinsavval (5^o/_o-os festés).*

500 cm³ 1^o/_o-es pikrinsavoldatot (0·5 g. pikrinsav 500 cm³ vízben) 200 cm³ vízzel hígítunk, 40—50^o-ra felmelegítjük, 10 g. gyapjút (célszerűen pamutot) mártunk bele és a fürdő hőmérsékletét negyed óra alatt forráspontig emeljük. További egy óráig a fürdőt forrásban tartjuk, miközben 40 cm³ 1^o/_o-os kénsavoldatot csepegtetünk hozzá. Ezután a rostanyagot a fürdőből kiveszszük, kimossuk és megszáritjuk.

4. *Példa: Gyapot festése kongóvörössel (5^o/_o-os festés).*

0·5^o/_o-os festékoldatot készítünk, melyből 200 cm³-t 400 cm³ vízzel hígítunk s ebben két g. konyhasót és 0·5 g. szódát oldunk fel. A fürdőt 40^o-ra melegítjük, 10 g. gyapotot (sifont) mártunk bele, forrásig hevítjük, egy óráig forraljuk, azután a kelmét kiveszszük, kimossuk és megszáritjuk.

5. *Példa: Gyapot festése kénfeketével (10^o/_o-os festés).*

5 g. kénfeketét 100 cm³ 10^o/_o-os nátriumsulfidoldatban, melegítéssel feloldunk; az oldatba 100 cm³ 5^o/_o-os szodaoldatot és 259 cm³ konyhasóoldatot öntünk, az egészet vízzel 500 cm³-re hígítjuk s belőle 200 cm³-t, ugyanannyi vízzel hígítva, használunk festékfürdő gyanánt. Ezt a fürdőt 70—75^o-ra melegítjük fel; 20 g. gyapotot mártunk bele, a hőmérsékletet 10 perc alatt 90^o-ra emeljük, ezen a hőfokon a fürdőt háromnegyed óráig tartjuk, azután a gyapotot kiveszszük, kimossuk és megszáritjuk.

2. Páczok segítségével való festés.

Nagyon sok festék közvetlenül nem rögzíthető a rostanyagokon oly tartósan, hogy a festés mosásnak, stb. ellentállani bírja. Ezekkel a festékekkel csak úgy lehet festeni, ha a rostanyagokat előzőleg, vagy utólag bizonyos vegyületekkel páczoljuk, melyek egyrészt a rosthoz jól tapadnak, másrészt a festékekkel is állandó, oldhatatlan vegyületeket, ú. n. festéklakkokat létesítenek, miáltal a festéket a rostban tartósan rögzítik. A pácz tehát tulajdonképpen egy közvetítő kötőanyag a rost és a festék között. A páczok segítségével való festés kétféle módon történhetik: vagy úgy, hogy előbb páczoljuk a rostot s azután mártjuk a festékoldatba, vagy úgy, hogy előbb festjük, s közvetlenül azután páczoljuk, miáltal a festést állandósítjuk. Páczok gyanánt rendszeren fénoxidokat használunk: gyapjú páczolására főleg chróm-, aluminium- és vasoxidot, gyapot páczolására aluminium- és chrónoxidot. Ezeken kívül bizonyos szerves savak, illetőleg ezeknek alkálifém- és antimonsói, egyes olajok, stb. is elősegítik a festéklakkképződést. Ezek között legfontosabbak, gyapotfestésre a tannin, a káliumantimonyltartrát, az oliva- és riczinuszolaj (törökvörösfestésre) stb. Minthogy a pácznak nagyon finoman és egyenletesen kell a rostanyagon elosztva lenni, a fénoxidot vízben oldható fémsók alakjában juttatjuk a rostokra, s azokon, alkalmas módon, oxidokká változtatjuk. Így például, ha gyapjút aluminiumpácczal akarunk páczolni, akkor káliumaluminium-sulfát vizes oldatába mártjuk a rostanyagot, azután borkősavval kezeljük, mely a sulfátból aluminiumoxidot létesít. Chrónoxidot a gyapjún úgy létesítünk, hogy a rostanyagot káliumbichromát-oldatba mártjuk, s azután tejsav, vagy hangyasav hatásának teszszük ki, mely a bichromátból chrónoxidot választ ki. Vasoxidpácz létesítésére a gyapjút ferrisulfát oldatba mártjuk, s azután oxálsavval kezeljük. Gyapotnak fénoxidokkal való páczolásakor nagyjából hasonlóan járunk el, noha ez körülményesebb és nehezebb kezelést igényel; példa erre a hosszadalmas gyapotfestési eljárás törökvörössel. A gyapot páczolása szerves savakkal illetőleg ezeknek sóival úgy történik, hogy a páczokat vízben feloldjuk, s a gyapotot, alkalmas hőmérsékleten, belemártjuk az oldatba. A festés után való páczolás lényegileg ugyanakkora mennyiségekkel és ugyanolyan eljárások szerint történik, mint az előzetes páczolás. (6-ik kísérlet.)

1. Példa: *Aluminiummal páczolt gyapjú festése alizárral (5%-os festés.)*

Páczolás: 0.5 g. kristályos káliumaluminiumsulfátot 100 cm³ vízben feloldunk, ehez 0.3 g. káliumhidrotartrátból (savanyú borkősavas kálium) és 100 cm³ vízből készített oldatot öntünk, 150 cm³ vízzel hígítjuk, 30—40^o-ra melegítjük, 10 g. jól tisztított, nedves gyapjút (flanelt) mártunk bele, a fürdő hőmérsékletét fél óra alatt forrásig emeljük és fél óráig

forraljuk, miközben a gyapjút üvegpálczával folytonosan kezeljük. A páczolt gyapjút azután kiveszszük, kihűlni engedjük és hideg vízzel, rövid ideig mossuk.

Festés: 2·5 g. 20⁰/₀-os alizarinpasztát 50 cm³ vízzel gondosan elkeverünk, 400 cm³ vízzel hígítjuk és néhány csepp eczetsavval meg-savanyítjuk. A nedves, páczolt gyapjút, ebbe a fürdőbe, közönséges hőmérsékleten bemártjuk, azután fél óra alatt a hőfokot forrásig növeljük, egy óráig forraljuk, s ha a gyapjú a kívánt élénk vörös színt megkapta, kiveszszük a fürdőből, folyó vízzel alaposan kimossuk és szárítjuk.

2. *Példa: Chrómmal páczolt gyapjú festése alizarinfeketével (5⁰/₀-os festés.)*

Páczolás: 8 cm³ 10⁰/₀-os káliumbichromátoldatot 10 cm³ 5⁰/₀-os kereskedelmi tejsavoldattal elegyítünk, 600 cm³ vízzel hígítjuk, 30—40⁰-ra melegítjük és 20 g. tiszta, nedves gyapjút mártunk bele. A főzést az első példában adott útasítás szerint végezzük, azután a gyapjút a fürdőből kiveszszük és kimossuk.

Festés: 2 g. poralakú alizarinfeketét 20 cm³ tömény nátronlúgból és 80 cm³ vízből készített oldatban feloldunk, az oldatot vízzel 200 cm³-re egészítjük ki, s ebből 100 cm³-t használunk a festéshez. Ezen 100 cm³ festékoldatot eczetsavval meg-savanyítjuk, míg az összes festék kicsapódott, azután 500 cm³ vízzel hígítjuk, a páczolt, nedves gyapjút, közönséges hőmérsékleten belemártjuk, háromnegyed óra alatt a fürdő hőmérsékletét 100⁰-ra emeljük, egy óráig forraljuk, majd a tiszta fekete gyapjút kiveszszük, kimossuk és megszárazítjuk.

Megjegyzés. Ha vízben oldhatatlan festékeket nem tészta (paszta) (1. példa), hanem száraz por alakban (2. példa) használunk, akkor azokat előbb feloldjuk lúgban, s a lúgos oldatból eczetsavval kicsapjuk. Ezáltal elérjük, hogy a festék rendkívül finoman elosztott, lebegő állapotban van a vízben, minek következtében egyenletes és tartós festés létesíthető.

3. *Példa: Páczolt gyapot festése kristályibolyával (1⁰/₀-os festés).*

Páczolás: 10 g. gyapotot (sifont vagy pamutot) 5⁰/₀-os szóda-oldatban főzünk, kifacsarjuk, 300 cm³ 0·5⁰/₀-os tanninoldatba mártjuk, az oldatot felforraljuk, azután több órán át, közben-közben megkeverve kihülésig állni hagyjuk, a gyapotot kiveszszük és nem túlságos erősen kifacsarjuk. Időközben 2 g. káliumantimonyltartrátból és 300 cm³ vízből oldatot készítünk, azt 30⁰-ra felmelegítjük, a nedves gyapotot belemártjuk és 15 perczig benne hagyjuk. Ezután a gyapotot 50⁰-os 0·5⁰/₀-os szappanoldatban negyed óráig kezeljük és mossuk.

Festés: 1 g. kristályibolyát 200 cm³ vízben feloldunk, az oldatból 20 cm³-t elveszünk, ezt 400 cm³ vízzel hígítjuk, néhány csepp eczetsavval meg-savanyítjuk, s 50⁰-on, a páczolt, nedves gyapotot belemártjuk.

Ezután a hőmérsékletet fél-, vagy háromnegyed óráig 60⁰-on tartjuk, a festett gyapotot a fürdőből kivesszük, kimossuk és megszáritjuk.

4. *Példa: Páczolt gyapot festése methylnékkel (2⁰/₀-os festés).*

Páczolás: 20 g. gyapotot 10⁰/₀-os szódaoldatban főzünk, kifacsarjuk, 0·5⁰/₀-os tanninoldatba mártjuk, felforraljuk, azután több órán át, kihülésig állni hagyjuk, miközben a gyapotot néhányszor megforgatjuk. Ezután a gyapotot kivesszük és gyengén kifacsarjuk. Időközben 5 g. kálium-antimonyltartrátból és 500 cm³ vízből oldatot készítünk, 30⁰-ra felmelegítjük, a nedves gyapotot belemártjuk, 15 percig benne hagyjuk, azután negyed óráig 50⁰-os 0·5⁰/₀-os szappanoldatban alaposan kiöblögetjük, végül vízben kimossuk.

Festés: 0·5 g. methylnékét 500 cm³ vízben feloldunk, ebből az oldatból 400 cm³-t 200 cm³ vízzel hígítunk, 50⁰-ra melegítjük, belemártjuk a páczolt gyapotot, egy óráig 60⁰-on festjük, azután kivesszük, kimossuk és megszáritjuk.

5. *Példa: Páczolt gyapot festése safraninnal (2⁰/₀-os festés).*

20 g. gyapotot festünk, melynek páczolását és festését teljesen azonos anyagmennyiségekkel és módon végezzük, miként a 4-ik kísérletben, azzal a különbséggel, hogy festésre safraninoldatot (ugyanolyan töménységűt, mint a methylnékkel való festésnél) használunk.

6. *Példa: Gyapjú festése alizárinvörös-S-el (alizárinulfósav) és a festés utólagos páczolása (4⁰/₀-os festés).*

0·8 g. alizárinvörös-S-et 100 cm³ vízben feloldunk, 600 cm³ vízzel hígítjuk, 4 g. nátriumsulfátot teszünk hozzá és felforraljuk. A nátriumsulfát arra való, hogy a rostanyagnak túlságos gyors festődését megakadályozza. Ha a fürdő forr, 20 g. jól tisztított nedves gyapjút mártunk bele, háromnegyed óráig forraljuk, azután több részletben 4⁰/₀ kénsavat öntünk hozzá, s az így megsavanyított fürdőt további háromnegyed óráig forraljuk. Ezután a fürdőhöz 10⁰/₀ káliumaluminiumsulfátot, vagy pedig 3⁰/₀ káliumbichromátot és 2·5⁰/₀ káliumhydrotartrátot (savanyú borkósavas kálium) elegyítünk, az alumínium, illetőleg a chrómlakk létesítésére még fél óráig forraljuk, majd a gyapjút kivesszük, kimossuk és megszáritjuk.

3. Előidéző festés.

Vízben oldhatatlan festékekkel, mint azt a 286-ik oldalon már említettem, úgy festünk, hogy a festéket vízben oldódó vegyületekből, magán a rostanyagon idézzük elő. Az előidéző festés lényegileg kétféle módon történhetik: 1. vagy úgy, hogy a festék vízben oldódó leukóvegyületét állítjuk elő (a festéket leukóvegyületté redukáljuk), ennek oldatába mártjuk a rostanyagot, s rajta, a beleszívódott leukóvegyületet ismét festékké oxidáljuk, vagy 2. úgy, hogy a festéket, a festék előállítására való anyagokból, illetőleg ezeknek vizes oldataiból idézzük elő, a rostanyagon. Az első

eljárást csávacfestésnek nevezzük, s azt alkalmazzuk például, indigókékkel vagy indigóvörössel való festésnél (1. példa) oly módon, hogy az indigót alkalmas redukáló anyag segítségével (legcélszerűbben hydrosulfittal) indigófehérré (leukovegyületté) redukáljuk, ennek vizes oldatába mártjuk a rostanyagot, bizonyos ideig benne hagyjuk, azután kiveszszük és a levegő hatásának teszszük ki, mire a rost, rövid idő múlva, a leukovegyület oxidálódása folytán, kék színű lesz. A bemártást és az oxidálást annyiszor ismételjük, míg a kívánt színárnyalatot elértük. A második eljárás szerint létesítjük például az anilinfeketét gyapoton (2. példa). Ennél a rostanyagot anilinchlórhydrátoldatba áztatjuk, azután az anilint bichromáttal anilinfeketévé oxidáljuk. Az ma még pontosan nem ismeretes, hogy e közben miféle vegyi folyamatok mennek végbe. (Lásd erre vonatkozólag a 142-ik oldalon mondottakat is.)

1. Példa: Gyapot festése indigókékkel, hydrosulfitsáva segítségével.

A hydrosulfitoldat készítése: 130 g. cinkport 70 cm³ vízzel péppé összedörzsölünk és egy liter, 35 Bé⁰-os kereskedelmi nátriumbisulfitoldatot elegyítünk hozzá, kis részletekben, úgy hogy az elegy hőmérséklete 40⁰ fölé ne emelkedjék; szükség esetén az edényt jéggel hűtjük. A redukció befejeztével a folyadékot, vízzel, két literre egészítjük ki és egy óráig állni hagyjuk. Időközben 120 g. égetett mészből és 600 cm³ vízből mésztejet készítünk, ezt keverés közben a hydrosulfitoldathoz öntjük, 20 percig keverjük, azután két óráig állni hagyjuk, miközben a cink és a sulfid nagy része kicsapódik. Ezután a folyadékot a csapadékról leszűrjük, léghíjjason zárható palackba öntjük és hogy a levegő bontó hatásától megóvjuk, vékony réteg toluólt öntünk rá. *A csáva készítése:* 50 g. 20⁰/₀-os indigóképasztát 25 cm³ forró vízzel elkeverünk, 60 g. 25 Bé⁰-os nátronlúgot öntünk hozzá, az elegyet fél literes lombikba töltjük és a vízfürdőn 45⁰-ra melegítjük, azután 200—300 cm³ hydrosulfitoldatot öntünk hozzá, mire zöldessárga színű indigófehéroldat létesül.

Festés: Hat literes, bő főzőpoharat 5 liter vízzel töltünk meg, 10 cm³ hydrosulfitoldatot és 5 cm³ nátronlúgot öntünk hozzá, alaposan megkeverjük, azután az előbb készített csávát öntjük bele, ismét megkeverjük, és az így létesült fürdőben festjük a gyapotot. E célból megfelelő nagyságú jól tisztított, nedves sifont oly hosszúságú fakeretre feszítünk ki, mely a főzőpohárba kényelmesen belefér, belemártjuk a fürdőbe, negyed óráig benne hagyjuk, azután kiveszszük és a levegő hatásának teszszük ki, míg a rostanyag tiszta, kék színt ölt. Ezt az eljárást annyiszor ismételjük, míg a kívánt színárnyalatot elértük, azután a kelmét 0.2⁰/₀-os kénsavoldatban öblögetjük, majd vízzel jól kimossuk és megszáritjuk.

2. Példa: Gyapjú festése indigókékkel, hydrosulfitsáva segítségével.

A csáva készítéséhez az 1. példa szerint előállított hydrosulfitoldatot használjuk fel.

A csáva készítése: 5 g. 20⁰/₀-os indigókékpasztát kevés vízzel elkeverünk, 2 cm³ 25 Bé⁰-os nátronlúgot és 30 cm³ hydrosulfitoldatot öntünk hozzá és melegítéssel az indigót indigófehérré redukáljuk.

Festés: A festés olyan módon történik, mint a gyapot festése, azzal a különbséggel, hogy 40—50⁰-os fürdőben festünk, melyhez használat előtt 2 cm³ hydrosulfitoldatot és a festendő gyapjú mennyiségének megfelelő mennyiségű csávát elegyítünk. A festékfürdő színe zöldessárga legyen. Festés után a gyapjút kénsavval megsavanyított vízben kimossuk és megszáritjuk.

3. Példa: Gyapot festése anilinfeketével.

20 g. gyapotot fél liter. 0·3⁰/₀-os nátronlúgban, egy óráig főzünk, azután kiveszszük, kifacsarjuk s nedvesen, 15 perczig 250 cm³ anilin-chlórhydrátoldatba áztatjuk, melyet 12 g. anilinchlórhydrátból elegendő vízzel készítünk, s használat előtt 4 g. 14 Bé⁰-os alumíniumacetáttal, 2, 7, g. 30⁰/₀-os eczetsavval, 1 g. tömény sósavval, 1 g. cuprisulfáttal és 5 g. nátriumchloráttal elegyítünk. Miután a gyapot egyenletesen átázott, kivesszük a fürdőből, kifacsarjuk és nyitott szárítószekrényben, 30—40⁰-on 3—4 óráig szárítjuk. E közben az alkotórészek oxidálódnak és a gyapot fűzöld színt ölt. A fekete szín létesítésére, a gyapotot következő utánkezelésnek vetjük alá: 3 g. káliumbichromátot és 1 g. anilinchlórhydrátot 100 cm³ vízben feloldunk, a gyapotot közönséges hőmérséken belemártjuk, benne 10 perczig *kezeljük*, majd kiveszszük s azon nedvesen, 12 óra hosszat, a levegő hatásának tesszük ki. Ezután 3·5 g. tömény kénsavból, 12·5 cm³ 1⁰/₀-os bichromátoldatból és fél liter vízből oldatot készítünk, 30 cm³-ra fölmelegítjük, a gyapotot belemártjuk és negyed óráig, többször megforgatva, benne hagyjuk. Ebből a fürdőből, másik 60⁰-os fürdőbe tesszük át a gyapotot, melyet 10 cm³ 1⁰/₀-os bichromátoldatból és fél liter vízből készítettünk s addig hagyjuk benne, míg tökéletesen feketére festődött. Azután kiveszszük, 60⁰-os szappanoldatban (fél liter víz és 10 cm³ 10⁰/₀-os szappanoldat), negyed óráig alaposan öblögetjük, végül vízzel mossuk és szárítjuk.

II. A festés valódiságának vizsgálata.

A festésnek legfontosabb gyakorlati kelléke, hogy tartós legyen, vagy hogy kémiai és mechanikai hatásoknak kitéve, se színárnyalatát ne változtassa meg, se pedig színét ne veszítse. Ha a festés ezen követelményeket lehetőleg kielégíti, akkor valódi. Mennél valódibban fest valamely festék, annál értékesebb. A nem valódi festékek gyakorlatilag egyáltalán nem, vagy csak nagyon szűk korlátok között, egyes különleges célokra használhatók. Azért minden új festéket, illetőleg a vele festett rostanyagot, mielőtt azt forgalomba hoznák, valódiságra vizsgálják meg. Ezen vizsgálat kiterjeszkedik a festés valódiságának megállapítására:

1. fényhatással, 2. mosással, 3. nedvességgel (esővízzel), 4. dörzsöléssel (mechanikai kezeléssel, csinozással), 5. izzadással, 6. lúgokkal és 7. savakkal szemben.

Megjegyzendő, hogy vizsgálatkor, illetőleg a valódiság megállapításakor első sorban, mindig a festék, illetőleg a festett rostanyag gyakorlati rendeltetése irányadó. Így például azon gyapjú, vagy gyapotanyag, mely szőnyegek, függönyök, butorbevonatok, stb. számára fog szolgálni, kevésbé szükséges, hogy mosással, izzadással lúgokkal, savakkal szemben ellentálló legyen, viszont nagyon fontos a valódisága fényhatással szemben. Azoknak a rostanyagoknak, melyekből ruhadarabok készülnek, első sorban valódiaknak kell lenni mosással, izzadással szemben; a a nyári ruhakelméknek ezen felül még fényhatással szemben is. Az olyan festett rostanyagoknak, melyek többnyire a levegő, az időjárás viszontagságainak vannak kitéve, mint napernyő- és esernyőhuzatok, színes erkélyponyvák, stb.; mindenekelőtt fényhatással, valamint nedvességgel (esővízzel) szemben kell valódiaknak lenni. Stb.

Olyan festék, illetőleg festés, mely az itt felsorolt valamennyi hatással szemben tökéletesen valódi volna, nincsen, valamint a túlnyomóan valódi festékek száma is nagyon csekély.

1. A valódiság megállapítása fényhatással szemben.

Sok festék, ha a vele festett rostanyagot napfény hatásának tesszük ki, színét változtatja, rendszerint megfakul. Legérzékenyebbek e tekintetben, a triphenylmethánfestékek, míg az alizarinfestékek, csávafestékek, előidézőfestékek fénynyel szemben kevés kivétellel nagyon valódiak.

A valódiság megállapítása úgy történik, hogy a festett rostanyagot, lehetőleg szabadban, verő napfény hatásának tesszük ki oly módon, hogy például a kelme egyik részét közvetlenül megvilágítjuk, míg másik részét fekete papirossal, deszkával, stb. letakarjuk. A próba befejeztével a megvilágított és megnemvilágított két félrészt jól összehasonlíthatjuk egymással.

2. A valódiság megállapítása mosással szemben.

A gyapjúfestést úgy vizsgáljuk, hogy 5 g. közönséges mosószappant és 3 g. szódat 1 liter vízben feloldunk, az oldatot 30^o-ra, legfeljebb 40^o-ra melegítjük, a festett gyapjút belemártjuk és fél, vagy egy óráig kézzel erősen dörzsöljük, azután tiszta vízben jól kimossuk és megszáritjuk. Az így mosott gyapjúnak a mosatlannal szemben, se a színárnyalat, se a szín élénksége tekintetében, különbséget mutatnia nem szabad és a szappanos szódafürdőnek is tökéletesen színtelennek kell maradnia.

A gyapotfestést valódiságra úgy vizsgáljuk, hogy 5 g. mosószappant és 3 g. szódat 1 liter vízben feloldunk, belemártjuk a festett gyapotot

és a fürdőt fél óráig forraljuk. A gyapjúnak ezen idő alatt festéket veszítenie nem szabad; a fürdőnek, valamint ellenőrzés gyanánt a vizsgálandó gyapottal egyidejűleg a fürdőbe mártott fehér gyapotkelmének tökéletesen színtelennek kell maradnia.

A selyemfestés valóságát mosással szemben hasonló módon állapítjuk meg, csak a fürdő hőmérsékletét 40° fölé nem emeljük.

3. *A valóság megállapítása nedvességgel (esővízzel) szemben.*

A festett rostanyagot 1—2 óráig, kevés 15 — 18° -os esővízbe áztatjuk, azután a nélkül, hogy kifacsarnók, megszáritjuk. Ha a festés festéket veszít, vagy szárítás után világosabb és sötétebb foltokat mutat, akkor nedvességgel szemben nem eléggé valódi.

4. *A valóság megállapítása dörzsöléssel (mechanikai kezeléssel) szemben.*

A festett rostanyagot ráára kifeszített, síma, fehér vászonon 20—30-szor erősen ide-oda dörzsöljük. A vászonnak tiszta fehérnek kell maradnia. Ha a rostanyag a dörzsölést nem bírja el, annak rendszerint hibás, vagy gondatlan festés az oka.

5. *A valóság megállapítása izzadással szemben.*

Teljesen megbízható vizsgálat csak az, ha a rostanyagot valóságos izzadási próbának vetjük alá. Általában azonban izzadással szemben is elég valódi lesz az a festés, a mely mosással, nedvességgel és főleg lúgokkal és savakkal (melyek az izzadmány legfontosabb alkotórészeivel) szemben valódinak bizonyult.

6. *A valóság megállapítása lúgokkal szemben.*

A rostanyagot 10° -os szóda- vagy ammóniaoldatba áztatjuk, néhány percig benne hagyjuk, azután kifacsarjuk s a nélkül, hogy ki-mosnók, megszáritjuk.

7. *A valóság megállapítása savakkal szemben.*

A festett gyapjút 10° -os sósavval megnedvesítjük s két óra mulva megállapítjuk a színnek netaláni elváltozását. A festett gyapotot 3 — 4° -os sósavval nedvesítjük meg s fél órai hatás után vizsgáljuk.

32. Illatanyagok előállítása.

Tágabb értelemben, illatanyagoknak nevezzük mindazokat az anyagokat, a melyek szagló szervünkre oly hatást gyakorolnak, hogy a hatás „szag“ érzésében nyilvánul. A szag létesülését úgy képzeljük, hogy az anyagnak mérhetetlen kicsi részecskéi elválnak a főtömegetől (főként a test felületéről) és az orr nyálkahártyáiba jutva, azokat izgatják. E szerint szagos minden test, mely ilyen kis anyagrészecskéket választ le, vagyis mely illékony. Minthogy pedig kísérletileg bebizonyították, hogy minden test

többé-kevésbé illékony (eddig csak a szenet nem sikerült könnyen gőzzé változtatni), kétségtelen, hogy minden testnek van szaga is. Hogy mégis aránylag csak kevés testnek a szagát érezzük, annak valószínűleg az az oka, hogy szagló szervünk nem eléggé finom s nem minden szag hat rá. (Mindennap észlelhetjük, hogy a legtöbb állat, például a kutya, sok olyan szagot, nagyobb távolságból is, biztosan megérez, melyet az ember nem érez, stb.) Mennél illékonyabb valamely test, annál erősebb a szaga. Minthogy az illékonyosság a hőmérséklet csökkenésével általában arányosan, kisebbedik, a test szagát erősebben érezzük melegben, mint hidegben; a szag maga — mint tudjuk — lehet kellemetlen, a legnagyobb mérvben utálatot keltő és lehet kellemes, rendkívül kedves is. Ez utóbbit nevezük szorosabban véve illatnak. Az illatanyagok tehát olyan szagos anyagok, a melyek szagló érzékeinkre kellemesen hatnak.

A növényi szervezet nagyon sokféle ilyen illatanyagot tartalmaz, melyeket, ha a növényekből alkalmas módon kiválasztunk (extrahálunk) s a szükséghez képest tisztán, vagy hígítva, mint piperecikkeket forgalomba hozunk, illatszereknek nevezünk. Egyes állatoknak váladékait használják illatszereknek (például a mosusz). Hosszú időn át csakis azokat az illatszereket használták, melyek a növényi szervezetben, illetőleg állati váladékokban készen fordulnak elő; ezeket kizárólagosan a a növényekből és állati váladékokból állították elő; más illatanyagokat pedig nem ismertek. Csak az utóbbi években sikerült a kémiai kutatásnak a többnyire bonyolult összetételű illatanyagok vegyi szerkezetét megismerni, azokat összetevőikre felbontani s megfordítva, ezen alkotó részekből, egy részüket ismét felépíteni, azaz mesterséges illatanyagokat előállítani. Ma sok mesterséges illatanyagnak (így különösen a menthólnak, vanilinnak, heliotropinnak, jonónnak stb.) előállítása gyári üzemben történik s az a vegyi iparnak egyik különös, nagyon fontos ága főleg Németországban.

Az illatanyagok a szénvegyületek következő négy típusos csoportjának valamelyikébe sorozhatók: *Lehetnek 1. szénhidrogének, 2. alkoholok, 3. aldehidek, 4. ketónok*; vannak ezeken kívül nitrogén-, illetőleg kéntartalmú illatanyagok is, melyek részint összetett éterek, részint alkoholok. Az illatanyagok legnagyobb részének molekulája szénből és hidrogénből, illetőleg szénből, hidrogénből és oxigénből áll. Azokat az illatanyagokat, melyek csakis szenet és hidrogént tartalmaznak „terpének”-nek, azokat, a melyek oxigént is tartalmaznak „kámfor”-oknak nevezük. Mindkét csoportban úgy aliphás, mint (túlnyomóan) aromás vegyületek ismertek; előbbieket az olefinterpének, illetőleg olefin-kámforok, utóbbiakat a ciklusos terpének, illetőleg kámforok.

A *szénhidrogének* között, gyakorlati szempontból, a ciklusos terpén-

szénhidrogének fontosak; ilyenek a pinén, camphén, limonén, *dipentén** terpinén, terpinolén, menthén, stb. Ezeknek tapasztalati képlete $C_{10}H_{16}$, illetőleg $C_{10}H_{18}$. A hemi-, sesqui- és polyterpének, mint az isoprén (C_5H_8), $(C_5H_8)_3$ stb., kaucsuk $(C_{10}H_{16})_x$, stb., mint illatanyagok figyelembe nem jöhetnek. De szorosán véve, a monoterpének, legnagyobb részt szintén nem tekinthetők illatanyagoknak, hanem olyan alap, illetőleg kiindulási vegyületeknek, melyekből illatanyagok létesíthetők. De ebből a szempontból is sok terpénnek csak elméleti jelentősége van, minthogy elméletileg — mint azt már több ízben említettem — tényleg mindig szénhidrogénekből létesítjük az alkoholokat, ezekből pedig azt aldehideket, illetőleg ketónokat. Gyakorlatilag azonban éppen az illatanyagok előállításánál, rendszerint nem a szénhidrogénekből, hanem közbeeső termékekből, például alkoholokból indulnak ki, mint azt alább látni fogjuk.

Az *alkoholok* csoportjába tartozó illatanyagok között megkülönböztetünk olefin-terpénalkoholokat (linalool, *geraniol*, citronellol, roseol, *terpinhydrát*, (stb., ciklusos terpénalkoholokat (borneol, *terpineol*, menthol, stb.,) tisztán arómás, ciklusos alkoholokat (benzylalkohol, fahéjalcohol) és phenólokat, illetőleg phenoléthereket (thymol, eugenol, *safrol*, naphthol-éter, stb.) Ezeknek egy része, mint a *geraniol*, roseol, thymol, stb. valóságos illatanyagok, melyeket közvetlenül használnak illatszerek előállítására.

Az *aldehidek* lehetnek olefin aldehidek (*geraniol*, citronellal) és ciklusos aldehidek (szalicylaldehyd, benzaldehyd, vanilin, *heliotropin*, fahéjaldehyd stb.).

A *ketónok* között fontosak csakis a ciklusos ketónok; ide tartoznak a forgalomban levő természetes és mesterséges illatanyagok legfontosabbjai és legtöbbje. Ilyenek: thujón, carvón, menthón, jasmón, irón, tuberón, *jonón* stb.

A nitrogén, illetőleg kéntartalmú illatanyagok közül fontos az *anthra-nylsavas methyl* és a mesterséges mosusz.

A kereskedelemben előforduló illatszerek legnagyobb része, az itt felsorolt illatanyagok kettőjének, vagy többjének keverékéből készül.

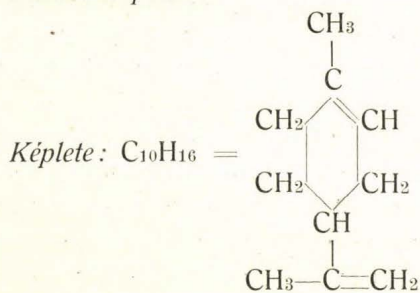
A milyen egyszerű némelyik, az illatanyagok közé tartozó vegyületek, például a benzylalkoholnak, fahéjaldehydnek, szalicylaldehydnek stb. előállítása, éppen oly nehéz s nem ritkán hosszadalmas a bonyolult összetételű, de gyakorlatilag, rendszerint annál fontosabb, valódi illatanyagok létesítése. Ezért, az előállítás megkönnyítésére ezeknél a gyakorlatban nem mindig az egészen egyszerű összetételű alapvegyületekből

* A dült betűkkel írott vegyületeket alább, az egyes előállítási példákban, részletesen ismertetem.

indulunk ki, hanem olyan közbeeső származékokat használunk fel kiindulási anyag gyanánt, melyek a természetben nagyobb mennyiségben ké-
szten fordulnak elő, elkülönítésük nagyobb fáradságot és költséget nem
igényel s további feldolgozásuk a kívánt illatanyaggá, egyszerűbb és
olcsóbb, mint ha az egész szintézist kezdettől végeztük volna. Így pél-
dával a jonón (2. példa) előállításához a geraniolt (olefin alkohol) hasz-
náljuk kiindulási anyag gyanánt s abból geraniált (aldehdyet), azután
jonónt (ketónt) létesítünk; a heliotropin (3. példa) kiindulási anyaga a
safiról (phenól). Viszont, ha a gyakorlati szükség azt követeli, bonyolul-
tabb összetételű, illetőleg magasabb rendű vegyületből állítjuk elő az
egyszerűbbet, alacsonyabb rendűt. Így a dipentént (1. példa) terpeneolból
(ciklusos alkohol), ezt pedig terpinhydrátból (olefin alkohol) létesítjük,
míg a terpinhydrát kiindulási anyaga a természetben előforduló terpentinolaj.

1. Ciklusos terpénszénhydrogén előállítása.

Példa: Dipentén.

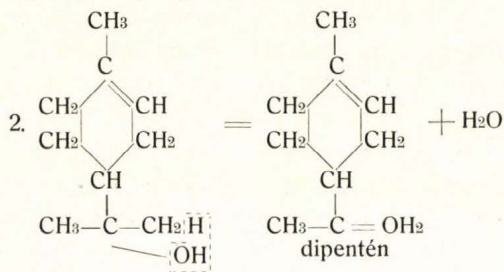


Előállítás.

1. Terpeneol terpinhydrátból.

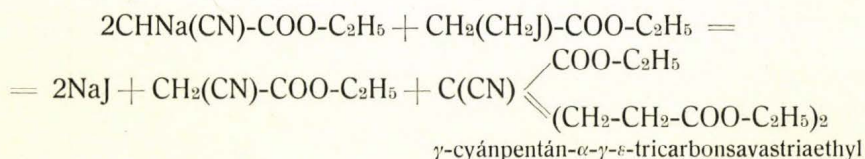
200 g. kereskedelmi terpinhydrátot hűtővel összekötött lombikban,
400 cm³ 20%-os (1·12 fajsúlyú) phosphorsavval elegyítünk, homokfürdőn
forrásig hevítjük s azután vízgőzt hajtunk rajta keresztül. Rövid idő múlva
a gyűjtőbe víztiszta olaj desztillál át; a desztillálást addig folytatjuk, míg
a hűtőben megsűrűsödött párat, olajcseppeket már nem tartalmaz. Ezután
az olajat a víztől választótölcsérben elválasztjuk, előbbit calciumchloriddal
megszárítjuk és 40 mm.-es vákuumban (melyet a vízvezetéki szivattyúval,
közbeiktatott manométer segítségével, könnyű szerrel pontosan létesít-
hetünk) átdesztilláljuk. Az előpáratot elöntjük s azt a részt, mely 130⁰-on,
illetve azon túl desztillál át, külön gyűjtjük össze. Az így előállított terpi-
neol sűrű folyadék, mely nehezen kristályosítható. A kristályosítás leg-
biztosabban úgy történik, hogy a folyadékot 0⁰ alá lehűtjük és tiszta
terpeneolkristályt teszünk bele. A kristályokat vákuumszűrőn leszűrjük és
1—2⁰-os hidegben agyagtányéron megszárítjuk. Nyáron a szárítást ok-

Ha a terpineolból ismét elvonjuk egy molekula víz elemeit, például káliumdisulfát segítségével, dipentén létesül:



A dipentén, mint sok étheres olajnak (citromhéjolaj, narancshéjolaj, köménymagolaj, stb.) alkotó része, ezekből is előállítható, nevezetesen narancshéjolajból, ha azt desztilláljuk és a 175—180° között átmenő párlatokat összegyűjtjük.

Újabban, ifj. Perkin H. W.-nek és tanítványainak sikerült a terpineolt, dipentént és terpinhydrátot teljesen szintetikai úton előállítani. A nagyfotosságú, szép szintézis menete röviden a következő: Kiindulási anyag a nátriumcyanecetsavas-aethyl, melyből jódmethylecetsavas-aethyllel való kondenzálás útján, γ -cyanpentán- α - γ - ϵ -tricarbonsavastriaethyl létesül:

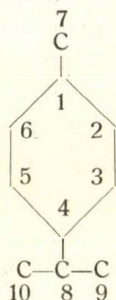


Ha, az ezen vegyületből könnyen előállítható pentán- α - γ - ϵ -tricarbonsavat, illetőleg annak nátriumsóját ecetsavanhydriddel 165°-on hevítjük, δ -ketóhexahydrobenzoésav létesül (I). Ennek előállítjuk aethyl-etherét s erre methylmagnéziumjodidot engedünk hatni: létesül cis- δ -oxihexahydro-p-toluylsav (II), mely hydrogénbromid hatására átalakul δ -brómhexahydro-p-toluylsavvá (III). Ez nátriumcarbonát hatására hydrogénbromidot választ le, mi mellett Δ -1-tetrahydro-p-toluylsav létesül* (IV).

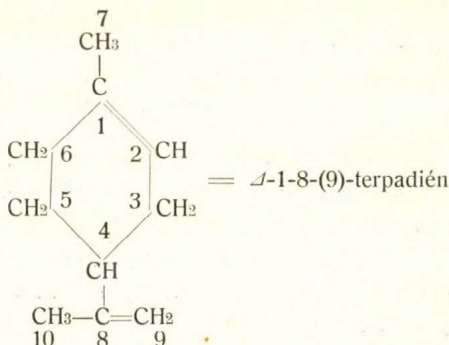
* Úgy a benzólban, mint a benzólszármazékok túlnyomó részében a szénatómok, váltakozva, egyszerűen és kettősen vannak kapcsolva egymással. Ismeretesek azonban olyan ciklusos vegyületek is, a melyekben az egyszerű és kettős kapcsolások nem olyan szimmétriás sorrendben következnek egymásután, mint a benzólban, hanem bizonyos rendszertelenség észlelhető közöttük, a mennyiben, két kettősen kapcsolt szénatómra három, négy egyszerűen kapcsolt szénatóm következik, stb. Ezen rendszertelenség, természetesen, nemcsak a benzólgűrűben, de az oldallánczok szénatómjai között is előfordulhat. Az ilyen testeket, minthogy szerkezetükben és tulajdonságaikban az olefinekre (telítetlen aliphás szénhidrogének) emlékeztetnek, *olefines ciklusos*

Ha ennek aethylészteréhez, éteres oldatban, methylmagnéziumjodidoldatot öntünk és a reakcióelegyet hígított sósavval kezeljük, terpineol (Δ -1-terpen-8-ol) létesül (V). A terpineolból, káliumdisulfát hatására (lásd az előállítási példát) dipentén (Δ -1-8-(9)-terpadién) (VI), hígított kénsav hatására pedig terpinhydrát (299-ik oldal) létesül:

vegyületeknek és a bennük előforduló kettős kapcsolást *aethylén-kapcsolásnak* nevezzük. A terpének és kámforok (terpénalkoholok, aldehidek és ketónok) legnagyobb része ilyen olefines, ciklusos vegyület, melyek írásánál a kettősen kötött szénatómok helyét úgy jelöljük, hogy az illető, kettősen kötött szénatóm, vagy szénatómok száma elé, a Δ jelet teszszük. A terpének és kámforoknál, a szénatómok számozásának, a következő szerkezeti váz az alapja:

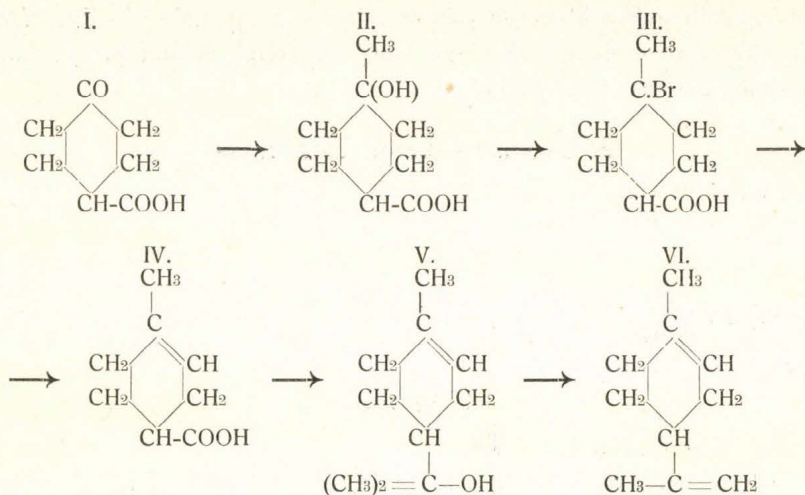


mi mellett, az írásnál a benzólgűrűn kívül eső, szénatómokkal kettősen kapcsolt gyökök szénatómjainak számát zárójelbe teszszük. E szerint, például a dipentén:



A „terpadién“ elnevezés onnét ered, hogy a ciklusos terpéneket *hydrocymóloknak* tekintjük [a cymól, mint tudjuk, isopropyl-p-methylbenzól és képlete $C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$], s a hidrogének száma szerint, megkülönböztetünk hexahydrocymólokat, melyeknek tapasztalati képlete $C_{10}H_{20}$, ezeket „*terpán*“-oknak nevezzük (ritkák), azután tetrahydrocymólokat, $C_{10}H_{18}$ tapasztalati képlettel, ezek a tulajdonképpen *„terpének“* (például a menthol) és végül dihydrocymólokat, melyeknek tapasztalati képlete $C_{10}H_{16}$, s melyeket „*terpadién*“-eknek nevezzük. Ezek a túlnyomóak; ide tartoznak a dipentén, limonén, terpinén, terpinolén, sylvestrén, fenchén, stb.

Mindezekre vonatkozólag részletesebb adatokat Scholtz: Die Terpene című munkában, valamint Richter: Organische Chemie II, és Bernthsen: Organische Chemie című munkák illető fejezeteiben találhatni.



A 4-3-tetrahydro-p-toluylsavból kiindulva, hasonló módon állította elő Perkin a menthenolt, és menthanolt, továbbá a menthont és a gyakorlatilag oly fontos menthólt (297—298-ik oldal). (Ezen érdekes szintézisekről bővebb tájékozást nyújt az újabb szakirodalom.)

A vegyület azonosságának megállapítása és jellemző reakciói.

1. A terpineol sűrű, olajszerű folyadék, mely huzamosabb, erős hűtéssel, részben kristályosítható. A kristályos vegyület 35°-on olvad, 40 mm. nyomás alatt 130—135°-on, bomlás nélkül, közönséges légnyomás alatt, 218° körül, bomlás közben forr; a közönséges szerves oldószerekben jól oldódik. Több izomer vegyülete ismeretes, melyek azonban nehezen választhatók el egymástól; előállításakor rendszerint izomerek elegye létesül. Az izomerek egy része a poláros fény síkját jobbra, másik része balra fordítja; előbbieket a kereskedelemben „dextról“-oknak, utóbbiakat „levól“-oknak nevezik. Ha a két, különböző optikai hatású izomer egyenlő mennyiségben van jelen, a termék optikailag hatástalan. Úgy a cseppfolyós, mint különösen a kristályos terpineol, rendkívül kellemes, friss orgonavirágillatot áraszt, miért is illatszerek előállítására használják. Kellemes orgonavirágillat-kivonatot készíthetünk például a következő módon:

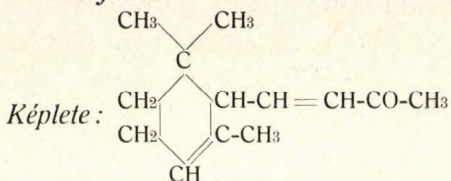
Kísérlet. 1 súlyrész kristályos terpineolt 0.5 súlyrész benzylalkoholban (17-ik készítmény) feloldunk, az oldathoz kevés tiszta methylalkoholt és aethylacetátot (7 aliphás készítmény) csepegtetünk és az egészet jól összerázzuk.

2. A dipentén víztiszta, 179—180°-on forró folyadék, melynek fajsúlya 15°-on 0.850. Optikailag hatástalan. Az optikailag hatásos izomer vegyület a linomén, melynek két, jobbra és balra fordító válfaja ismeretes; ha e

kettőt egyenlő arányokban elegyítjük, létesül a dipentén. A dipenténnek élénk, citromra emlékeztető szaga van; illatszerek előállítására, valamint cukorkák ízesítésére használják.

2. Cziklusos ketón előállítása.

Példa: Jonón.



Előállítás.

1. Geraniól gerániumolajból.

500 g. kereskedelmi gerániumolajat, alacsonyán fekvő gőzvezető csővel, és hőmérővel felszerelt lombikból, olajfürdőben 17 mm.-es vákuumban, frakciós desztillálásnak vetünk alá. A 120·5⁰-ig átdestilláló részt, mely savanyú kémhatású és rendkívül kellemetlen szagú, elöntjük; a 120·5—122·5⁰ között desztilláló részletet külön fogjuk fel; ez tiszta geraniól. A lombikban sötétbarna olaj marad vissza. A termelés a gerániumolaj 60—70%-a.

2. Geraniál (citrál) geraniólból.

Hideg vízzel hűtött, nagyobb lombikba, 60 g. káliumbichromátból, 75 g. tömény kénsavból és 600 cm³ vízből készített oldathoz 90 g. geraniólt öntünk, kis idő múlva az elegyet összerázzuk és a lombikot a vízből kiemeljük, mire a reakció, fölmelegedés közben megindul. A geraniól, a mint a chrómsavoldathoz öntjük, sárga színű lesz, mely lassanként, mellékreakciók következtében, sötétbarnára változik. Ha a lombikot folytonosan, erősen rázzuk (czélszerűen a vízvezetékkel hajtott rázógépből), a reakció fél, vagy háromnegyed óra alatt befejeződik. Ezután a reakcióelegyet alkálilúggal gyengén lúgosítjuk és vízgőzzel desztilláljuk. Kellemes, narancsra és citromra emlékeztető szagú olaj desztillál át. Ha a hűtőben már nem sűrűsödnek meg olajcseppek, a desztillálással felhagyunk. A gyűjtőben lévő olajat a víztől, választótölcsérben elválasztjuk és fölös mennyiségű, frissen készített nátriumdiszulfidoldattal összerázzuk: néhány pillanat alatt, az egész kristálytömeggé merevedik. Ezt *rövid ideig*, hűvös helyen állni hagyjuk,* vákuumszűrőn erősen megszikkasztjuk, szűrőpapiros közé szétterítve, lehetőleg megszárítjuk és a visszamaradó kristályokat, a hozzájuk tapadó

* Ha a nátriumdiszulfidzármarékot hosszabb ideig állni hagyjuk, bomlás következtében más vegyületek, nevezetesen bonyolult összetételű szufósavak létesülnek, melyekből geraniált többé nem kaphatunk.

olaj eltávolítása céljából, étherrel hidegen kilúgozzuk. A geraniál nátriumdisulfitszármazéka hófehér kristályokban marad vissza. Hogy ebből a szabad geraniólt létesíthessük, fölös mennyiségű nátriumcarbonát-oldatot öntünk hozzá és vízgőzzel desztilláljuk. A geraniál a gyűjtőben, mint átlátszó, szintelen, kellemes szagú olaj sűrűsödik meg, melyet a víztől, választótölcsérben elválasztunk, azután calciumchloriddal megszáritjuk.

3. Pseudójonón geraniálból.

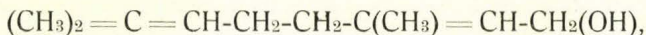
Másfél literes, üveg dugós palaczkban, 50 cm³ geraniált 65 cm³ tiszta acetónnal és 1 liter, hidegen telített barytvízzel elegyítünk és 5—6 napig állni hagyjuk, miközben gyakran összerázzuk. Ezután a reakcióelegyet étherrel kilúgozzuk, az éthert elpárologtatjuk és a maradékot 12 mm.-es nyomás alatt, frakciós desztillálásnak vetjük alá; a 138—155^o között átmenő részeket külön gyűjtjük össze. Ebből a frakcióból, lassú vízgőzárammal, a reakcióban részt nem vett geraniált, acetont és más illékony melléktermékeket kiűzzük, azután a visszamaradó olajat ismét 12 mm.-es nyomás alatt frakciókban desztilláljuk. A 143—145^o között desztillál át a pseudojonón.

4. Jonón pseudojonónból.

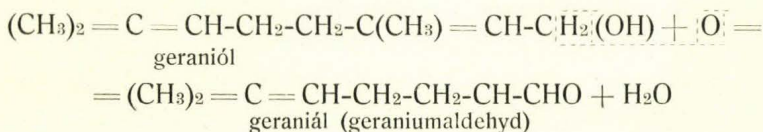
22 cm³ pseudojonónt, 100 cm³ vízből, 1.5 cm³ tömény kénsavból és 79 cm³ glicerinnel készített oldattal elegyítünk és lombikban, olajfürdőben, több óra hosszat forraljuk. Kihülés után a reakcióelegyet étherrel kilúgozzuk, az éther elpárologtatása után visszamaradó olajat 12 mm.-es nyomás alatt, frakcionáljuk és a 125—135^o között átdestilláló részeket összegyűjtjük. Az így létesült nyers jonónt, tisztítás céljából, vákuumban, kétszer-háromszor frakcionáljuk. A tiszta jonón, 12 mm.-es nyomás alatt 126—128^o-on forr.

Vegyfolyamat.

A példában ismertetett, nagyfontosságú jonónszintézist T i e m a n n dolgozta ki 1893-ban. Kiindulási anyag a geraniumolajban előforduló geraniól (2-6-dimethylocto-4-6-dién-8-ol), melynek képlete:

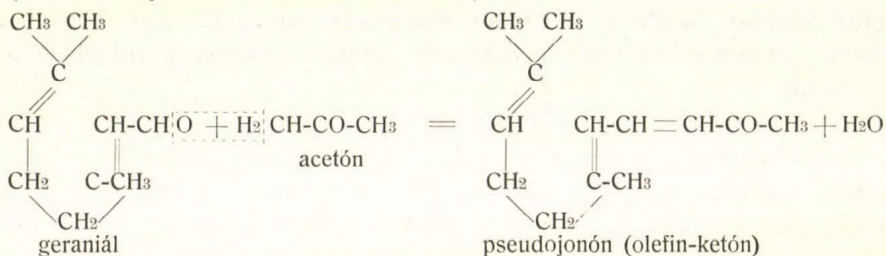


tehát aliphás olefin-alkohol. Ha ezt oxidáljuk, például chrómsavval, akkor rendes módon (aldehideket alkoholokból tudvalevőleg úgy állítunk elő, hogy az alkoholt chrómsavval oxidáljuk; lásd a 11. aliphás készítményt is), a megfelelő aldehid, a geraniál (vagy citrál) létesül:

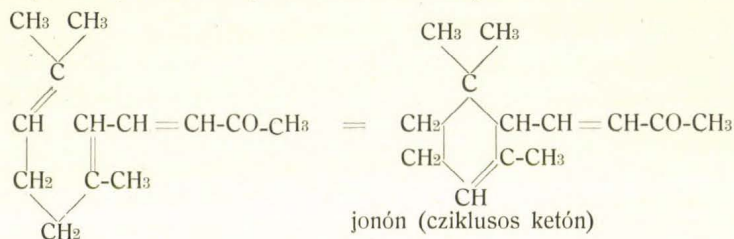


Tisztítás céljából a nyerstermékből nátriumdiszulfidzármarékot létesítünk, melyből a szabad geraniált, nátriumcarbonáttal, tisztán leválaszthatjuk.

A geraniálból, acetonnal való kondenzálás útján, pseudojonón (2-6-dimethylundeca-4-6-8-triën-10-on) létesül:



A pseudojonón higított kénsav hatására, atomáthelyezkedés közben, ciklusos ketónná, a jonónná alakul át: (A benzólygyűrű 4-ik szénatóm-jához kötött hidrogénatom áthelyezkedik a 6-ik szénatóm mellé, mi által az 1 és 6 szénatómok között fennállott kettős kapcsolás felbomlik s helyébe egyszerű kapcsolás létesül, míg a 3 és 4 szénatómok közötti egyszerű kapcsolás, kettős kapcsolássá változik.)



A vegyület azonosságának megállapítása és jellemző reakciói.

1. A geraniól szintelen, erős fénytörésű folyadék, mely 17 mm.-es nyomás alatt 120·5—122·5^o-on, közönséges légnyomás alatt 230^o-on forr; fajsúlya 15^o-on 0·882—0·885, alkoholban, éterben könnyen oldódik, vízben nem oldható; optikailag hatástalan. Izomer a linaloollal, a menyinyben mindkét vegyületnek tapasztalati képlete C₁₀H₁₇-(OH), csak a hydroxylgyökök helyére nézve különböznek egymástól. A geraniól szaga kellemes, édeses, rózsára emlékeztető, de gyenge, miért is magában, illatszerül nem használják, hanem más illatanyagokkal keverik.

2. A geraniál 224—228^o-on forró, 15^o-on 0·895 fajsúlyú, átlátszó, szintelen folyadék, mely közönségesen, kissé penetráns szagú és csípős, citromízű. A gondosan tisztított termék azonban, nagyon kellemes, tiszta citromillatott áraszt (innét a másik neve, citrál) és íze is azonos a citrom ízével. A kereskedelemben kiterjedten használják a citromíz és citromlikőrök előállításához, annál is inkább, minthogy nagyon gazdagságos, a mennyiben 75 g. belőle, mint ízesítő, 1000 g. természetes

czitromolajat helyettesít. Használat előtt, rendszerint kevés citromolajjal elegyítik, a mi frissebb aromát kölcsönöz neki.

Jellemző a geraniálra, hogy a kénessavtól elszíntelenített fuchsinoldatot ismét megfesti. **(1. kísérlet.)**

Mint aldehyd ezüstoldatot redukál:

2. kísérlet. 0·5 g. geraniált 10 cm³ vízzel összerázunk és ammóniás ezüstnitrátoldatot cseppentünk hozzá; gyenge melegítéskor az üveg falára ezüsttükör csapódik le.

Naphtylaminnal geraniál-naphtocinchoninsavat létesít:

3. kísérlet. 1 cm³ geraniált 0·7 cm³ piroszölősavval (CH₃-CO-COOH) elegyítünk, 10 cm³ absolut alkoholban feloldjuk s ehhez 1 g. β-naphtylaminból és 10 cm³ alkoholból készített oldatot öntünk. Melegítéskor a geraniál-β-naphtocinchoninsav barna tűkben kikristályosodik, melyek 197⁰-on olvadnak.

Ez a reakció a geraniál felismerésére és mennyileges meghatározására alkalmas.

A geraniál a természetben főleg a citromolajban fordul elő, melyben Schimmel & Co. illatszergyárnak vegyészeti fedezték fel 1888-ban.

3. A pseudojonón átlátszó, színtelen, olajszerű folyadék, mely 12 mm.-es nyomás alatt, 143—145⁰-on forr és fajsúlya 0·9044. Jellemző, de gyenge szaga van. Nátriumdisulfittal nem létesít összetett vegyületet, mint a geraniál, egyesül azonban phenylhydrazinnal és hydroxylaminnal. Utóbbi vegyületek sűrű olajok. Erős savak és olajok gyantaképződés mellett elbontják, gyenge savak jonónná alakítják át.

4. A tiszta jonón színtelen, mozgékony folyadék, mely 12 mm.-es nyomás alatt 126—128⁰-on forr és fajsúlya 20⁰-on 0·9351; alkoholban, etherben, benzólban és chloroformban jól oldódik; izomer az ibolyagyökérben előforduló, az ibolyaillatot létesítő ironnal (C₁₃H₂₀O). Rendkívül élénk és kellemes ibolyaillata van, mely különösen erős higításban érvényesül.

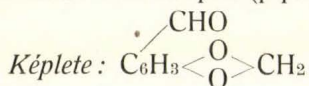
4. kísérlet. 0·1—0·2 cm³ jonónt 300 cm³ tiszta methylalkoholban feloldunk, 200 cm³ tiszta aethylalkoholt öntünk hozzá és az egészet jól összerázzuk.

A jonón 10⁰/₀-os, vagy töményebb oldatban kerül forgalomba; egyike a legértékesebb mesterséges illatanyagoknak.

Felismerésére és mennyileges meghatározására, a megvizsgálandó illatszert methylalkoholban feloldjuk s hozzá fölös mennyiségű p-brómphenylhydrazint öntünk. A jonón-p-brómphenylhydrazin fehér, vagy sárgás kristályokban válik le, melyek alkoholban, acetónban és jégcetben könnyen, methylalkoholban nehezen, vízben nem oldódnak és 142—143⁰-on olvadnak.

3. Czikusos aldehyd előállítás.

Példa: Heliotropin (piperonál).



Előállítás.

1. Isosafról safrólból.

Visszacsepegő hűtővel és Witt-féle keverővel (22-ik rajz) fölszerelt lombikban 140 g. megolvasztott káliumhydroxidot 300 g. abszolút (lehetőleg 99⁰/₀-os) alkoholban, melegítéssel feloldunk, 215 g. kereskedelmi safrólt öntünk hozzá és az egészet, olajfürdőben keverés közben négy órán át forraljuk. Azután a reakcióelegyhez 50 cm³ vizet öntünk, az alkoholt vízgőzzel ledesztilláljuk, a lombikban visszamaradó olajat kihűtjük, a kálilúgtól, választótölcsérben, elválasztjuk, a tölcserben vízzel, többször mossuk és végül olajfürdőben desztilláljuk; az isosafról 245—247⁰-on desztillál. (Mennél tisztább a vegyület, annál jobban megközelíti a forráspont a 247⁰-ot.)

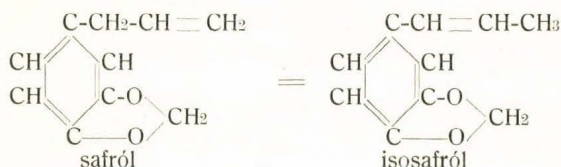
2. Heliotropin isosafrólból.

Bő nyakú lombikba (esetleg kétnyakú lombikba), melynek két nyaka egymáshoz hegyes szög alatt hajlik, és a melyet alkalmas módon, átfúrt dugó segítségével, visszacsepegő hűtővel, Witt-féle keverővel, hőmérővel és csapos tölcserrel szereltünk fel, 8 súlyrész isosafrólt öntünk s ehhez, a csapos tölcserből, keverés közben, 25 súlyrész káliumbichromáttól, 8 súlyrész tömény kénsavból és 80 súlyrész vízből készített oldatot csepegtetünk. Csepegtetés közben a reakcióelegy hőfoka emelkedik és a hűtőn át acetontra emlékeztető szagú gőzök távoznak. A csepegtetést úgy szabályozzuk, hogy a *reakcióelegy hőmérséklete 60⁰-ot meg ne haladja*; ha a hőmérséklet e fölé emelkednék, a lombikot azonnal, hideg vízzel hűtjük; legcélszerűbb, a hőfokot 56—58⁰ között tartani. A chrómsavoldat hozzácsepegtetése után, az elegyet még fél óráig keverjük, miközben az lassanként lehül. Ennek megtörténtével, a nyers heliotropin olajfürdőben, vízgőzzel ledesztilláljuk, addig desztillálva, míg a hűtőben, olajcseppek már nem sűrűsödnek meg. A párlatot étherrel kilúgozzuk és az éther elpárologtatása után visszamaradó tömeghez, porcelláncsészében, 100 súlyrész, frissen készített nátriumdiszulfitoldatot öntünk és azzal addig keverjük össze, míg az egész megmerevedik. Ezt a tömeget vákuum szűrőn leszűrjük, erősen megszikasztjuk szűrő papíros között megszáritjuk és étherrel, hidegen kilúgozzuk. A visszamaradó heliotropin-nátriumdiszulfithoz fölös mennyiségű nátriumcarbonátoldatot öntünk, s olajfürdőben, 150—180⁰-on túlhevített vízgőzzel desztilláljuk, mi mellett az elő- és utópárlatokat, melyek rendszerint söté-

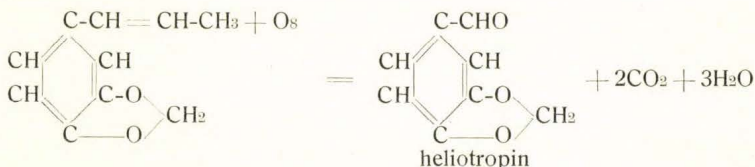
tebb színűek, külön gyűjtjük össze, illetőleg előntjük. A gyűjtőben színtelen, vagy gyengén sárgás színű, vízzel elegyedett olaj sűrűsödik meg, melyből kihüléskor, a heliotropin szép fehér kristályokban válik ki. Ezeket vákuumban leszűrjük és sötét helyen (szekrényben) 20^o-on megszárítjuk. Ha a kristályok mindjárt az első ízben nem volnának teljesen tiszták és fehérek, akkor alkoholban, melegítéssel feloldjuk őket és sötét, hűvös helyen kikristályosítjuk. A készítmény léghijas palaczkban, hideg és sötét helyen (célszerűen fekete üvegből készült palaczkban) tartandó, ellenkező esetben rövid idő alatt megbarnul és elbomlik.

Vegyfolyamat.

Ha a safrólra, melyet safrassaolajból, vagy kámforvörösolajból nagyban állítanak elő, káliúg hat, atómáthelyezkedés következik be oly módon, hogy az allylgyök (-CH₂-CH=CH₂) propyléngyökké (-CH=CH-CH₃) alakul át:



Az isosafról oxidálásakor, heliotropint (protocatechualdehydmethylénésztert) létesít:



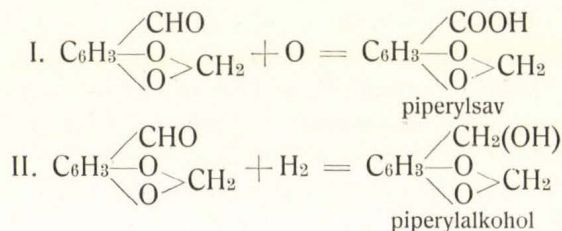
Ezenkívül a heliotropin, piperinsav oxidálásakor, továbbá protocatechualdehydből, alkáliúgos oldatban, methylénjodid hatására is létesül; ezen képződési módok azonban inkább csak elméleti jelentőségűek. Nagyban a heliotropint ma, kizárólag safrólból állítják el, a példában ismertetett eljárás szerint.

A vegyület azonosságának megállapítása és jellemző reakciói.

A heliotropin (protocatechualdehydmethylénészter, piperonál) fehér kristályos test; 37^o-on olvad és 261^o-on forr; szaga kellemes, élénk, heliotrópra emlékeztető.

Kísérlet. Heliotrópkivonat előállítására 1 g. heliotrópint 50 cm³ tiszta methylalkoholban feloldunk, 50 cm³ aethylalkoholt öntünk hozzá és az elegyet jól összerázzuk.

Oxidáláskor a heliotrópin piperylsavvá, redukáláskor piperylalkohollá alakul át:

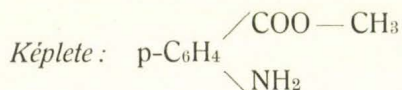


Chlór-, bróm- és nitroszármazékokat is létesít.

A heliotropin is egyike a legfontosabb, mesterséges illatanyagoknak, melyet nagy mennyiségben állítanak elő. Szintézissel, először Fittig és Mielck állították elő 1869-ben. Kilogrammjának ára 20 év alatt 3000 márkáról 15 márkára csökkent.

4. Nitrogéntartalmú aromás illatanyag előállítása.

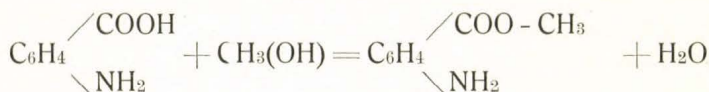
Példa: Anthranylsavas-methyl (methylészter).



Előállítás.

Visszacsepegő hűtővel felszerelt lombikban 50 g. anthranylsavat (29/II-ik készítmény) 250 cm³ methylalkoholban feloldunk, az oldatot lehűtjük és száraz sósavgázzal telítjük. E közben a folyadék felmelegszik. Telítés után (ha a jellemző sósavszag hosszabb állás után is biztosan érezhető), az elegyet két óráig állni hagyjuk, azután egy óráig, visszacsepegő hűtővel, vízfürdőn forraljuk. Kihülés közben a folyadék kásás tömeggé merevedik, mely sósavas anthranylsavasmethylből áll. Ezután a methylalkoholt vízfürdőn ledesztilláljuk, a maradékot, főlegben, szódaoldattal elegyítjük, összerázzuk, a kivárott olajat, a vizes folyadéktól választótölcsérben elválasztjuk, vízzel mossuk, calciumchloriddal megszáritjuk és vákuumban (10–15 mm.-es nyomás alatt) desztilláljuk. 11 mm.-es nyomás alatt, a folyadék legnagyobb része 127^o-on párolog át és a hűtött gyűjtőben, kristályokká merevedik. Ezeket vákuumban leszűrjük és vákuumból desztilláljuk le. Termelési hányad 80–90^o/o.

Vegyfolyamat.



A vegyület azonosságának megállapítása és jellemző reakciói.

Az anthranylsavasmethyl nagy, szintelen táblákban kristályosodik, $23\cdot5^{\circ}$ -on olvad és 11 mm. nyomás alatt 127° -on forr; fajsúlya 26° -on 1·163; ásványi savakban, alkoholban, étherben, s más szerves oldószerekben jól oldódik; vízben nehezen oldható. Kristályai kéken fluoreszkálnak; e jelenség legfeltünőbb a vegyület étheres oldatán. Ha az étheres oldatot száraz sósavgázzal telítjük, hydrochlorát létesül, mely fehér, 178° -on olvadó tűkben kristályosodik. Legjellemzőbb tulajdonsága az anthranylsavasmethylnek, kellemes, átható virágillata, mely, főleg hígításban, a narancsvirágillatra emlékeztet.

1. kísérlet. Narancsvirágillat. 1 g. anthranylsavasmethylt 100 cm^3 methylalkoholban feloldunk, 25 cm^3 aethylalkoholt öntünk hozzá és az elegyet jól összerázzuk.

Az anthranylsavasmethylt nagy mennyiségben állítják elő, mert sok illatszernak alapanyaga; így különösen a következő illatszereket készítik belőle:

2. kísérlet. Bergamottolajillat. 15 súlyrész anthranylsavasmethylt megolvasztunk és 85 súlyrész dipenténnel (vagy limonénnel) összerázzuk; az oldat kihüléskor is tiszta és átlátszó marad, s szaga a bergamottolaj illatára emlékeztet.

3. kísérlet. Keserűmandulaolajillat. 3 súlyrész anthranylsavasmethylt megolvasztunk és 9 súlyrész nitrobenzóllal összerázzuk; az anthranylsavasmethyl a nitrobenzólnak, magában erős szagát gyengíti és kellemessé teszi; az oldatot szappanok illatosítására használják.

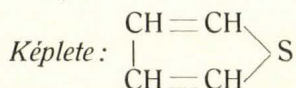
4. kísérlet. Rózsaillat. A 2. példa szerint előállított keverékből 32 súlyrészt összekeverünk 30 súlyrész linaloóllal, 25 súlyrész linalyl-acetáttal, 12 súlyrész geraniólformiáttal és 0·5 súlyrész geraniállal.

5. kísérlet. Jázminillat. 5 súlyrész anthranylsavasmethylt 65 súlyrész benzylalkoholban feloldunk s az oldatot 20 súlyrész ecetsavasbenzyllel és 10 súlyrész linaloóllal elegyítjük.

III. Heterocziklusos vegyületek.

1. Öt tagú heterocziklusos vegyület előállítása.

Példa: Thiophén, borostyánkősavas nátrónból és phosphortrisulfidból.



Előállítás.

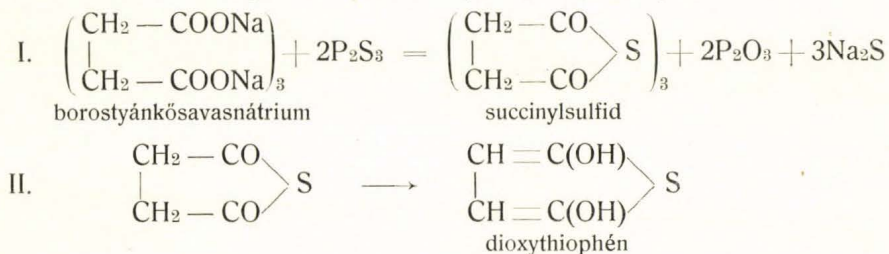
Porcellánserpenyőben, 572 g. kristályos nátriumcarbonátot 500 cm³ vízben feloldunk, keverés közben, 236 g. borostyánkősavat adagolunk hozzá, kis részletekben, azután addig forraljuk, míg a széndioxid eltávozott és az oldat közömbös kémhatást mutat, s végül szárazra bepároljuk. Az így létesített borostyánkősavas nátront finom porrá törjük, miközben a sót néhány csepp alkohollal nedvesítjük meg, hogy az összetöréskor felszálló por keletkezését megakadályozzuk, mert ez a lélező szerveket erősen izgatja. Ezután a sót 140^o-on gondosan megszáritjuk. A száraz *porból* 300 g.-ot, 400 g. phosphortrisulfiddal * jól összekeverünk, és a keveréket lombikba teszünk, melyet térdalakban meghajlított, rövid gőzvezető csővel szerelünk fel. A gőzvezető csövet hosszú, hegyes szög alatt lefelé vezető Liebig-féle hűtővel kapcsoljuk össze, melyet még egy másik, kigyócsöves hűtővel toldunk meg; ennek vége jéggel hűtött gyűjtőlombikba nyúlik bele légtől mentesen; a gyűjtőlombik másik nyílásában hosszú csövet erősítünk meg, mely a fülke alá vezet. Az anyagot tartalmazó lombikot gázkályhán, kis lánggal melegítjük, s midőn a tömeg közepén kezd sötétbarna lenni, és gázok fejlődnek, a lángot egészen kicsire állítjuk be, hogy a reakció túlságosan hevessé ne fokozódjék.

* A phosphortrisulfidot következő módon készítjük: 310 g. vörösfosfort 480 g. finom porrá tört kénnel gondosan összekeverünk és a keveréket, kanalanként, Bunsen-féle lámpával hevített agyagtégelybe (ú. n. hesseni tégelybe) adagoljuk. Minden egyes adag beöntése után, a tégelyt fedővel befedjük, mire a reakció azonnal bekövetkezik. Adagolás után a tégely tartalmát annyira engedjük lehűlni, hogy az még éppen megolvadt halmazállapotban maradjon, ekkor vaslemezre kiöntjük és a megmerevedett tömeget, melegen, apró darabokra törjük, melyeket léghijjason zárható palackba teszünk el.

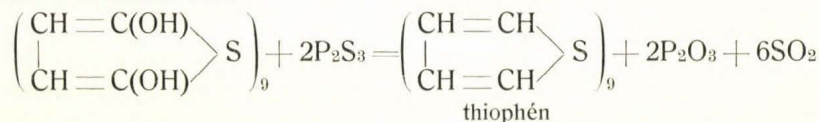
Ennek ellenére a vegyfolyamat nagyon élénk, a fejlődött thiophén sok gázzal keveredve távozik, miért is lehetőleg az összes terméknek megsűrítése, hosszú hűtőberendezést igényel. A gyűjtőlombokban összegyűlt párlatot először porított alkálifémhydroxid felett és azután apróra vágott fémek nátrium felett desztilláljuk. Termelési hányad 40—50 %.

Vegyfolyamat.

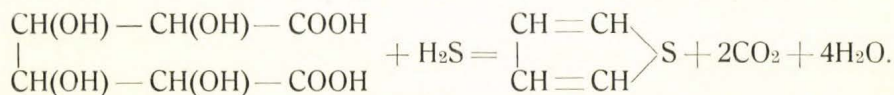
A borostyánkősavból nátriumcarbonát hatására létesült borostyánkő-savas nátrium phosphortrisulfiddal succinylsulfidot létesít, melynek alkotórészei a keletkezés pillanatában, dioxythiophénné helyezkednek át:



A dioxythiophén újabb mennyiség phosphortrisulfid hatására, thiophénné redukálódik:



Ezenkívül előállítható a thiophén még úgy is, hogy nyálkasavat (hatvegyértékű, kétbázisú sav) bárium-sulfiddal hevítünk:



Továbbá akkor is létesül thiophén, ha aethylsulfid gőzét, (C₂H₅)₂S izzó vascsöveken hajtjuk át.

A vegyület azonosságának megállapítása és jellemző reakciói.

A thiophén víztiszta, könnyen mozgó folyadék, mely 83—84^o-on forr és fajsúlya 15^o-on 1.0705. Szaga benzólra és egyidejűleg kénvegyületekre is emlékeztet; ha a thiophén teljesen tiszta, szaga nem kellemetlen; ha tisztátalan, valamint ha hosszabb ideig áll világosságon, szerfelett bűzös. Vízben oldhatatlan, alkoholban, étherben, benzólban, petroleuméterben és chloroformban jól oldódik; szilárd széndioxid és éther elegyében hűtve, kristályos tömeggé merevedik meg. Isatinnal (278-ik oldal) és kénsavval elegyítve, kék színreakciót ad, mimellett indo-phenin (C₁₂H₇NOS) létesül.

Kísérlet. Gombostűfej nagyságú isatinszemecskét kevés, tömény kénsavban feloldunk, azután egy csepp thiophént tiszta benzólban, vagy petroleuméterben oldunk s a két oldatból egy-egy cm^3 -t elegyítünk és összerázzuk: az oldat zöldes színű lesz, mely rövid idő múlva szép sötétkékre változik. (*Indophenin-reakció.*)

A thiophén vörös, füstölgő salétromsavval összerázva robban, miért is a kéntartalom meghatározásánál (Carius szerint) óvatosan kell eljárni.

Reakcióiban és az ezen reakciók útján létesített származékaiban a thiophén nagyon hasonlít a benzólhoz, mint az a következő összehasonlításból határozottan kitűnik:

Thiophén $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$

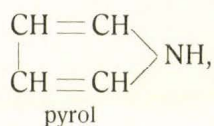
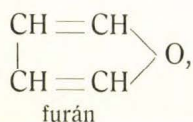
1. Dichlórthiophén: $\text{C}_4\text{H}_2\text{SCl}_2$
2. Tetrabromthiophén: C_4SBr_4
3. Methylthiophén: $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}(\text{CH}_3)$
4. Thiophénalkohol: $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}-\text{CH}_2-\text{OH}$
5. Thiophénaldehid: $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}-\text{CHO}$
6. Thiophénarbonsav: $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}-\text{COOH}$
7. Nitróthiophén: $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}-\text{NO}_2$
8. Amidóthiophén: $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}-\text{NH}_2$ stb.

Benzól C_6H_6

- Dichlórbenzól: $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$
 Tetrabrombenzól: $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_4$
 Toluol: $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)$
 Benzylalkohol: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{OH}$
 Benzaldehid: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$
 Benzoésav: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$
 Nitróbenzól: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NO}_2$
 Anilin: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$ stb.

A szabad thiophén is sok tekintetben hasonlít a benzólhoz; forráspontjaik csaknem megegyeznek (thiophéné 84° , benzólé $80\cdot4^\circ$), szintén a kőszénkátrányban fordul elő és a kátrányból előállított benzól mindig tartalmaz belőle kisebb-nagyobb mennyiséget, rendszerint $0\cdot5\%$ -ot. A benzóltól úgy különítjük el, hogy kevés tömény kénsavval rázás segítségével kioldjuk, melyben a thiophén, thiophénsulfósavvá oldódik fel. Bróm, jód, valamint alkálikus mercurisulfátoldat is erősebben hat rá, mint a benzólra.

A thiophénnel közel rokon, öttagú heterociklusos vegyületek a furán és a pyrol:

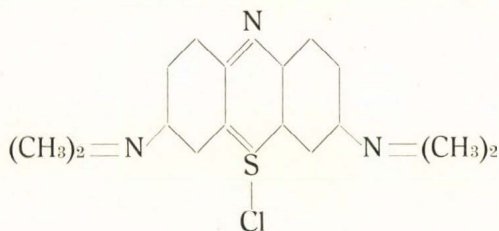


melyek szerkezetükben a thiophéntől, mint látni, csak annyiban különböznek, hogy az egyikben a kén helyét oxigén, a másikban imidgyök ($=\text{NH}$) foglalja el. A furán a fakátrányban, a pyrol a kőszénkátrányban fordul elő; előállításuk nyálkasavból történik; tulajdonságaikban és reakcióikban nagyrészt egyeznek a thiophénnel.

2. Kén- és nitrogéntartalmú heterocziklusos vegyület előállítása.

Példa: Caro methylénkék-szintézise.

Képlete:



Előállítás.

45 g. sósavas p-nitrósódimethylanilint* másfél liter vízben oldunk, az oldathoz 125 g. tömény (1·19 fajsúlyú) sósavat öntünk és keverés közben, kis részletekben, 45 g. cinkport adagolunk hozzá. Az elegy hőmérsékletének 30° fölé emelkednie nem szabad. Adagolás után az elszíntelenedett folyadékot az esetleg fölöslegben jelenlévő cinkporról, ránczos szűrőn keresztül leszűrjük, s addig elegyítünk hozzá tömény szódaoldatot, míg zavarodás áll be, azaz cinkcarbonát kezd kivállani. Ekkor a folyadékot ismét leszűrjük körülbelül 5 literes csészébe, 65 g. nátriumthiosulfátból ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{ aqu.}$) készített tömény oldatot csurgatunk hozzá, további fél óráig keverjük, azután fél óra alatt, 260 cm³ káliumbichromátoldatot (1 : 10) folytatunk hozzá és addig keverjük, míg egy próba, szűrőpapirosra cseppentve, vörös színű udvart (szélszíneződést) már nem létesít.

Ezután 25 g. dimethylanilint 29 g. tömény sósavval elegyítünk, ezt az oldathoz öntjük s másfél óra alatt cseppenként 750 cm³ kálium-

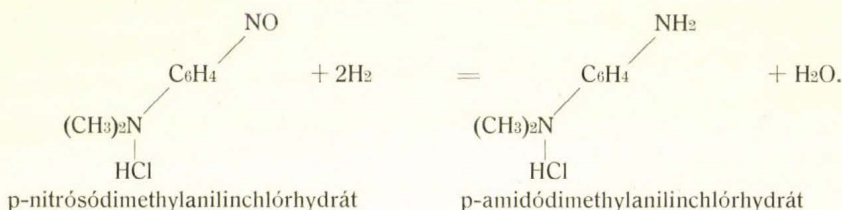
* A p-nitrósódimethylanilinchlorhydrátot következő módon készítjük: Két literes lombikban 100 g. dimethylanilint, 200 g. 1·19 fajsúlyú sósavat és 500 g. apróra tört jeget elegyítünk, s ehhez keverés közben, (célszerűen vízvezeték által hajtott Witt-féle keverőt alkalmazunk) 60 g. nátriumnitritből és 200 cm³ vízből készített oldatot csurgatunk, oly módon, hogy a nitritoldatot tartalmazó csapos tölcse vége, a folyadék szintje alá merüljön. Az oldat narancssárga színű lesz s rövid idő múlva sárga tűk kristályosodnak ki belőle. Az elegy hőmérsékletének a reakció vége felé 10° fölé emelkednie nem szabad. A kristályokat azután vákuumszűrőn leszűrjük, mozsárütővel összenyomkodjuk, előbb kevés vízzel, majd alkohollal mossuk és végül agyagtányéron megszáritjuk. A sárga tűkben kristályosodó vegyület 85° körül olvad.

bichromátoldatot (1 : 10) csepegtetünk hozzá és még egy órán keresztül keverjük, míg a zöld színeződés többé nem erősödik. Most 270 cm³ 40 Bé⁰-os cinkchloridoldatot öntünk hozzá, keverés közben 90⁰-ra melegítjük, s egy—másfél óráig ezen a hőfokon tartjuk. A létesült kék oldathoz 300 g. 25⁰/₀-os kénsavat és 200 g. konyhasót elegyítünk, kihűlni engedjük, a kiválott csapadékot leszűrjük és forró vízzel többször kifőzzük. Az élénk kékszínű festékoldatot 2—3 g. szódával elegyítjük, ismét felforraljuk, ránczos szűrőn keresztül megsűrjük, a szüredéket 80⁰-on, 2—3 g. tömény sósavval megsavanyítjuk, azután a festéket, ezen a hőfokon, finoman porított konyhasó hozzáadagolásával kicsapjuk. A többé-kevésbé kristályos metylénkék-csapadékot, kihülés után leszűrjük és agyagtányérra felkenve megszáritjuk.

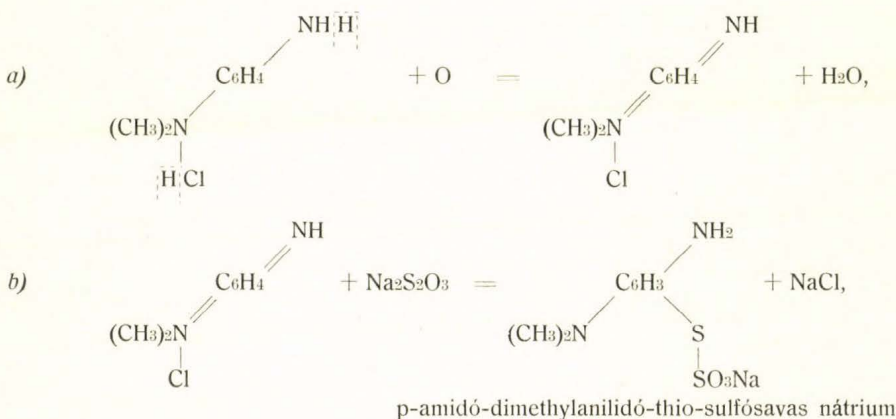
Vegyfolyamat.

A metylénkék létesülése p-nitrósodimethylanilinchlorhydrátból és dimethylanilimból, több szakaszban megy végbe:

I. A p-nitrósodimethylanilinchlorhydrát sósav és cinkpor hatására, p-amidó-dimethylanilinchlorhydráttá redukálódik:

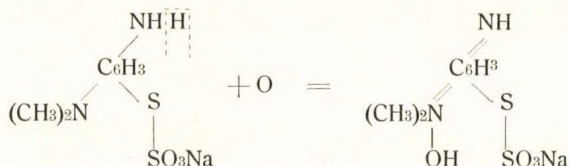


II. A p-amidódimethylanilinchlorhydrát chrómsavval oxidálva, nátrium-thiosulfát jelenlétében, p-amidó-dimethylanilido-thio-sulfósavat, illetőleg ennek nátriumsóját létesíti:

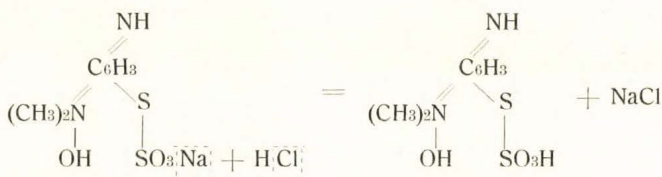


III. mely egy molekula sósavas dimethylanilinnal, chrómsav jelenlétében, indaminthiosulfósavvá kondenzálódik, a következő szakaszokban:

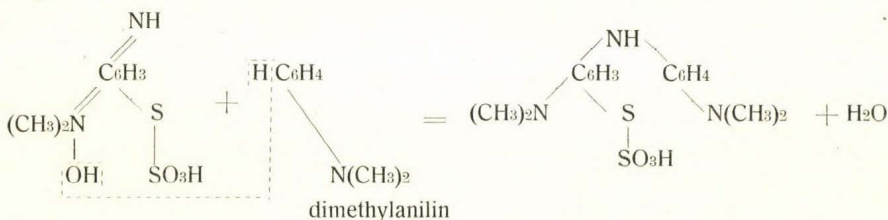
a) a chrómsav oxidál:



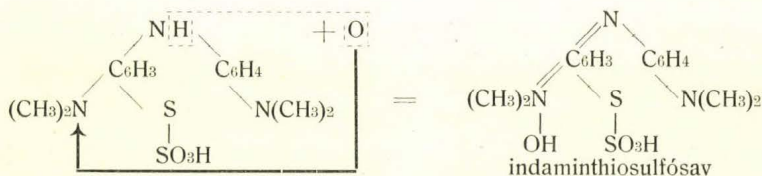
b) a sósav a nátriumsóból szabaddá teszi a sulfósavat:



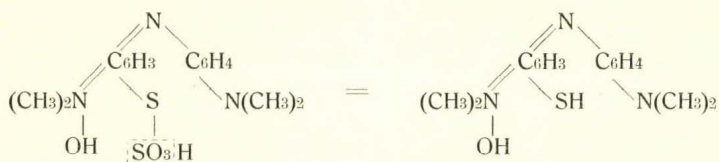
c) a dimethylanilin, egy molekula víz elemeinek kiválása közben kapcsolódik:



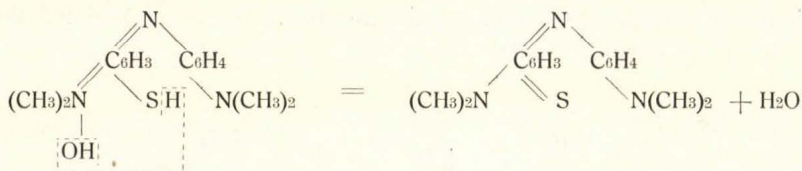
d) és az így létesült kondenzációs vegyületet a chrómsav indaminthiosulfósavvá oxidálja:



IV. Ez a sulfósav további hevítéskor átalakul thiophenollá:



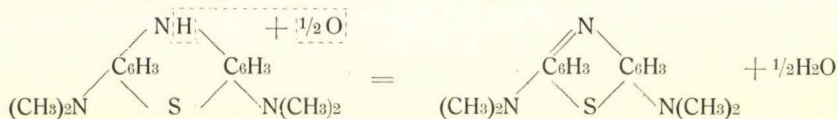
V. mely egy molekula víz elemeit elveszítve, o-thiochinonimint létesít:



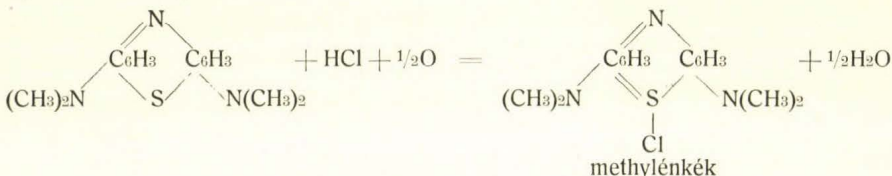
VI. Ennek atómjai áthelyezkednek és leukóthiazint alkotnak:



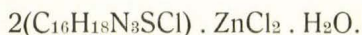
VII. melyet végül a chrómsav a megfelelő thiazinná oxidál:



Ezen thiazinból chrómsav és tömény sósav hatására létesülő chlórhydrát a methylénkék:



Festésre gyakran ezen chlórhydrát cinkchloridos kettős sóját használják, melynek összetétele:



A vegyület azonosságának megállapítása és jellemző reakciói.

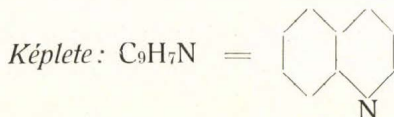
A methylénkék, melyet Caro fedezett fel 1876-ban, sötétkék, cinkchloridos kettős sója pedig vörösesbarna, bronzfényű por, mely vízben kék színnel könnyen oldódik, alkoholban kevésbé jól oldható. Tömény sósav zöld színnel oldja, míg ha a kék vizes oldathoz öntünk sósavat, a szín nem változik; ha nátronlúgot öntünk a vizes oldathoz, a kék szín ibolyaszínbe megy át. Tömény kénsav a methylénkéket sárgászöld színnel oldja, mely szín sok vízzel való hígításkor, kékre változik. Redukáló anyagok a festéket leukóvegyületté (leukothiazin VI) alakítják át, mely oxidáló anyagok hatására ismét methylénkéket létesít.

A methylénkék fontos kelmefesték, mely a páczolt (nevezetesen tanninnal páczolt) gyapotot tartósan kékre festi (292-ik oldal), míg páczok

nélkül a gyapoton alig rögzíthető. Ezen utóbbi tulajdonsága alapján, kémszer gyanánt is használják, páczolt és nem páczolt gyapot megkülönböztetésére.

3. A pyridin csoportjába tartozó heterociklusos vegyület előállítása.

Példa: S k r a u p chinolin-szintézise.

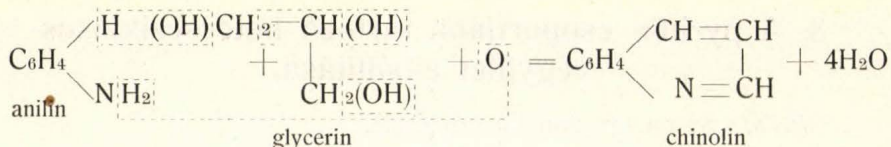


Előállítás.

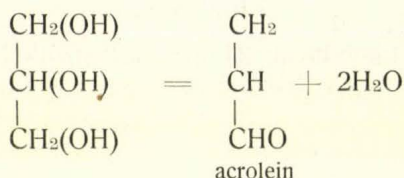
Másfél literes lombikban, 24 g. nitróbenzólból, 38 g. anilinnél és 120 g. glicerinből készített keverékhez, rázogatós közben, 100 g. tömény kénsavat elegyítünk. Ezután a lombikot hosszú, bő, visszacsepegő hűtővel szereljük föl és homokfürdőn (vagy paraffinfürdőben) hevítjük. A mint a reakció kezdetét veszi, mit a folyadékából felszálló gőzbuborékokon ismerhetni fel, a lángot azonnal eloltjuk, hogy az élénk főreakció külső hevítés nélkül menjen végbe. Miután a hullámzó reakcióelegy lecsendesedett, azt még három órán át hevítjük, azután vízzel hígítjuk és az így létesült savanyú oldatból, a reakcióban részt nem vett nitróbenzolt, vízgőzzel ledesztilláljuk. Ha olajcseppek már nem desztillálnak át, a desztillálást beszüntetjük. A visszamaradó folyadékot kissé lehűlni engedjük és tömény nátronlúggal lúgosítjuk, mire a chinolin szabaddá lesz. Ezt a reakcióban részt nem vett anilinnal együtt, vízgőzzel ledesztilláljuk. Minthogy az így kapott keverékből a chinolint és anilint desztillálás útján egymástól elválasztani nem lehet, az elkülönítést chemiai úton végezzük. E végett az olajból és vízből álló párlathoz addig folytatunk hígított kénsavat, míg az olaj feloldódott, azután még kénsavfölsleget öntünk hozzá, az elegyet lehűtjük és addig csurgatunk hozzá nátriumnitritoldatot, míg egy próba a káliumjodidkeményítős-papírost kékre festi. (158-ik oldal.) Ha a kék színeződés nem akarna létesülni, ez annak a jele, hogy kevés kénsavat használtunk; ilyenkor tehát még kénsavat öntünk a reakcióelegyhez. Ha a kék színreakciót megkapjuk, ez arra vall, hogy az anilin diazobenzólsulfáttá alakult át, mi mellett a chinolin, mint harmadrendű amin, változatlanul megmaradt. Ekkor az elegyet vízfürdőn, rövid ideig hevítjük, mire a diazobenzólsulfátból phenól létesül, míg a chinolin szabaddá lesz. Ezt vízgőzzel átdesztilláljuk, a párlatot étherrel kilúgozzuk, az éthert elpárologtatjuk és a visszamaradó chinolint, tökéletes tisztítás céljából, desztilláljuk. Termelés 40 g.

Vegyfolyamat.

A Skraup-féle chinolin-szintézis a következő reakcióegyenlet szerint folyik le:



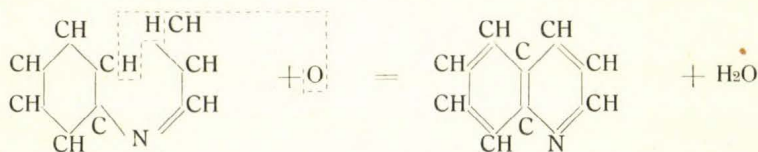
Az oxigént a nitróbenzól szolgáltatja, mely eddig pontosan ki nem derített módon, redukálódik. Valószínű, hogy a reakciószakaszokban megy végbe úgy, hogy először a glycerint a kénsav aldehiddé, az ú. n. acroleinné oxidálja:



mely, miként az aldehidek általában, anilinnel acroleinanilinné kondenzálódik:



Ez azután, a nitróbenzól oxigénjének hatására, két atóm hidrogént választ le, melyek víz alakjában válnak ki, mi mellett chinolin létesül:



A Skraup-féle szintézis fontos, mert általánosan alkalmazható. Kiindulhatni ugyanis, anilin helyett methyl-, aethyl-, dimethylanilinnél, továbbá chlór-, nitró- stb. anilinnél, amidócarbónsavakból, amidóphenolokból, diaminokból stb., melyek homológ és helyettesített chinolinokat, illetőleg két pyridingyűrűt tartalmazó, ú. n. phenantrenchinolinokat (phenantrolinokat) létesítenek.

A Skraup-féle reakción kívül, előállítható a chinolin o-amidófahéjaldehdből is, vízelvonás útján (kénsav segítségével):



Chinolin képződik továbbá akkor is, ha cinchonint (chininszármazék) káliumfémhydroxiddal összeolvasztunk, valamint általában, nitrogéntartalmú szerves anyagok száraz desztillálásakor. Ezért a chinolin a kőszénkátrányban és barnaszénkátrányban is mindig előfordul, különösen ezeknek 200—300° között átdestilláló párlataiban, melyekből, a pyridinrel együtt, nagyban állítják elő.

A vegyület azonosságának megállapítása és jellemző reakciói.

A chinolin színtelen, erősen fényttörő folyadék, mely 237°-on forr és fajsúlya 0°-on 1·108. Szaga jellemző, átható. Vízben oldhatatlan, alkoholban és éterben oldódik. Egyvegyértékű bázis, mely különösen szerves savakkal, jellegzetes, állandó sókat létesít.

1. kísérlet. Néhány csepp chinolint hígított sósavban feloldunk, s platinachlorid-oldatot cseppentünk hozzá: a chinolinchloroplatinát narancs-sárga csapadék alakjában válik ki, mely forró, hígított sósavból vörös tűk alakjában kristályosítható.

2. kísérlet. 2 g. chinolint 15 cm³ abszolút alkoholban feloldunk és 0·9 cm³ tömény kénsavat öntünk hozzá: kihűlés közben a chinolinszulfát kikristályosodik; a kristályokat leszűrjük és kevés alkohollal mossuk.

A chinolin sói között legjellemzőbb a chrómsavas só, a chinolinbichromát [(C₉H₇N)₂·Cr₂O₇H₂], mely vízben nehezen oldódik.

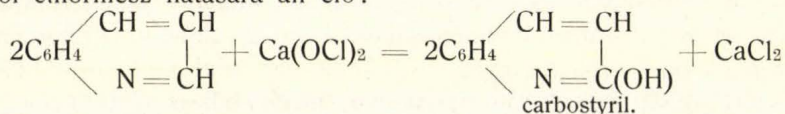
3. kísérlet. Néhány csepp chinolint kevés alkoholban feloldunk és káliumbichromátoldatot cseppentünk hozzá; a kiváltott, sárgászöld csapadékot leszűrjük és sok vízből, sárgászöld tűk alakjában kristályosítjuk. A kristályok 164—167°-on olvadnak s gyors hevítéskor robbannak.

Miként a pyridin a benzólnak, azonképpen a chinolin a naphthalin felel meg, a heterocziklusos vegyületek között (23-ik oldal). A naphthalinhoz, illetőleg benzólnak és pyridinhez hasonlóan, a hidrogének helyettesítése, valamint a kettős kapcsolásoknak egyszerű kapcsolásokká való átalakulása útján létesít származékokat és helyettesítési termékeket, nevezetesen:

hydrochinolinokat: [péld. dihydrochinolint C₉H₇N(H₂)],
 nitróchinolint: C₉H₆N(NO₂),
 amidóchinolint: C₉H₆N(NH₂),
 cyánchinolint: C₉H₆N(CN),
 chinolincarbonsavat: C₉H₆N—COOH,
 oxichinolint: C₉H₆N—OH stb.

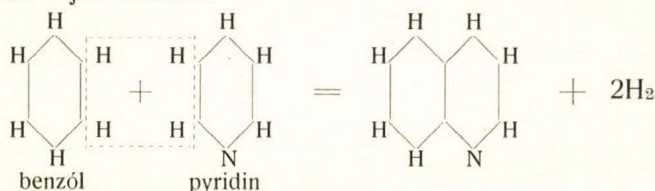
Ezen származékok részben a megfelelő naphthalin, illetőleg benzólszármazékokkal azonos módon, részben más, különleges körülmények

között létesülnek. Így például az α -oxichinolin, az ú. n. carbostyryl, chinolinból chlórmezsz hatására áll elő:



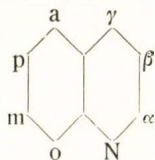
4. kísérlet. 200 g. friss, darabokba préselt chlórmezszre bő szájú, literes üvegben, 800 cm³ hideg vizet öntünk, az üveget bedugaszoljuk s két-három napig állni hagyjuk. Ezen idő alatt nagyon erős, zöldes színű chlórmezszoldat létesül, melyet a kilúgozott darabokról leöntünk. Ebből az oldatból 200—200 cm³-t két literes lombikokban, 5—5 cm³ chinolinnal elegyítünk s visszacseppegő hűtővel vízfürdőn hevítjük. Körülbelül háromnegyed óra múlva nagyon heves reakció áll be, melynek tartama alatt a hevítést megszakítjuk. A folyadék kevéssel azelőtt, hogy a reakció kezdetét veszi, erősen megzavarosodik. Miután a reakció befejeződött, a reakcióelegyet még 1—2 óráig vízfürdőn hevítjük, azután forrón megsűrjük. A szüredék kihülésekor a carbostyryl fehér, nemeszerű, csillagalakban elhelyezkedő tüskben kristályosodik ki, melyeket forró vízből átkristályosítunk. 10 cm³ chinolinból körülbelül 3 g. carbostyryl állítható elő. Egyszerre 5 cm³-nél nagyobb mennyiségű chinolint dolgozni fel, a rendkívül heves reakció miatt nem tanácsos. A carbostyryl vízből fehér tüskben, alkoholból nagy prizmákban kristályosodik, a kristályok 198—199^o-on olvadnak, alkálilúgokban oldódnak és ezen oldataikból széndioxiddal kicsaphatók.

A chinolin, tekintettel képződési módjára és ebből következő szerkezetére, a benzólnak telítetlen o-biszármazéka, melyben a nitrogénatóm a benzólgyökkel közvetlenül van kapcsolva. Elméletileg a chinolint olyan vegyületnek tekinthetjük, mely egy benzólgyök és egy pyridingyök kondenzálódása útján létesült:



Tekinthetjük továbbá olyan naphthalinnak is, melynek egyik, még pedig az α_2 (4)-helyzetű CH-gyöke nitrogénnel van helyettesítve.

A chinolinnál a pyridingyök szénatómjait „ α ”, „ β ”, „ γ ”-val, a benzólgyök szénatómjait pedig „o”, „m”, „p” és „a”-val (ana) jelöljük:



Míthogy ezen szénatómoknak egyike sincsen valamelyik másikkal szimmétriásan kapcsolva, az elmélet szerint a chinolinnak hét monoszárma-
mazéka lehetséges (131—132-ik oldal). Tényleg sikerült gyakorlatilag is
némelyik chinolinszárma-
mazéknak ezen, elméletileg lehetséges, hét izomér
vegyületét létesíteni; így például előállították a hét izomér chinolinmono-
carbonsavat stb.

A chinolint Runge fedezte fel 1834-ben.

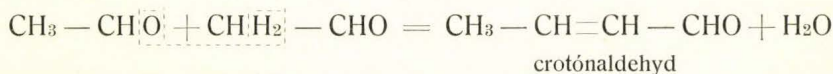
4. Homológ* chinolin előállítása.

Példa: chinaldin (α -methylchinolin) anilinchlórhydráttól és paral-
dehydből.

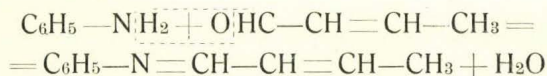
Előállítás. Kétliteres lombikban 50 g. anilint 100 g. 1,19 fajsúlyú
sósavval és 75 g. kereskedelmi paraldehyddel elegyítünk s öt órán ke-
resztül, *vízfürdőn*, visszacsepegő hűtővel hevítjük. (Háromnegyed óra
elteltével az elegyben anilin jelenléte többé nem mutatható ki.) Hevítés
után a sötétsárga folyadékot fölös nátronlúggal lúgosítjuk s a létesült
chinaldint vízgőzzel átdestilláljuk. A vizes párlatból az olajat étherrel
kilúgozzuk, az étheres oldatot kiizzított káliumcarbonáttal megszáritjuk,
azután az étheret ledestilláljuk és a maradékot frakcionáljuk. A nyers
chinaldin 210—256⁰-on destillál át. Ezen nyerstermékből a tiszta chi-
naldint, mely 238—245⁰-on forr, többszöri frakcionálással állítjuk elő.
Termelés 20—25 g.

Vegyfolyamat.

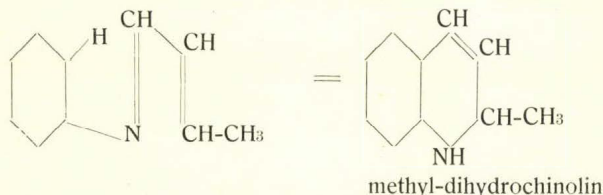
A paraldehyd, illetőleg két molekula acetaldehyd egy molekula víz
elemeinek kiválásánál crotonaldehyddé kondenzálódik:



mely anilinnal crotonylénanilint létesít:

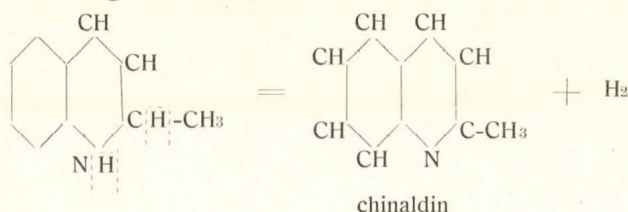


Ez atómáthelyezkedés útján az izomér methyl-dihydrochinolinná
alakul át:



* A „homológ sor“ értelmét lásd az 53-ik oldalon.

mely két atom hidrogén eltávolításával chinaldint létesít.

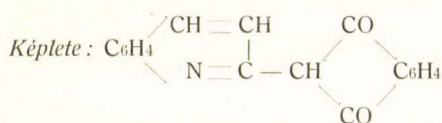


A vegyület azonosságának megállapítása és jellemző reakciói.

A chinaldin (α -methylchinolin) színtelen, olajszerű folyadék, mely 243^o-on forr és chinolinra emlékeztető, de gyengébb szaga van. Vízen oldhatatlan. Sói vízben többnyire könnyen oldódnak és jól kristályosodnak; nehezen oldódik a sárga pikrinsavas só, valamint a sárgászörös, savanyú chrómsavas só. Hígított chrómsav alig hat rá, úgy hogy ezáltal az esetleg hozzáelegyedt anilintól megtisztítható. Oxidáláskor benzól, illetőleg chinolinszármazékokat létesít. Phtálsavanhydriddel, hevítéskor, az úgynevezett „chinolinsárga“ festékké kondenzálódik (következő készítmény).

5. Chinaldin-származék előállítása.

Példa: Chinolinsárga chinaldinból és phtálsavanhydridből.

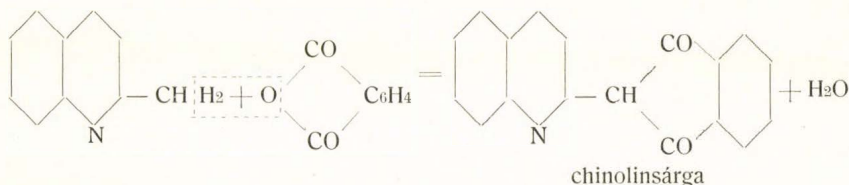


Előállítása.

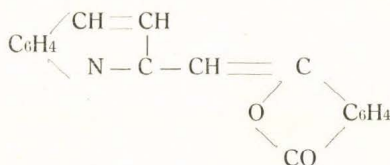
20 g. chinaldint 20 g. phtálsavanhydriddel elegyítünk és emelkedő csővel fölszerelt lombikban, homokfürdőn hevítjük. Miután a vízgőzfejlődéssel járó reakció megkezdődött, a hevítést mérsékeljük és az elegyet jól összerázzuk, míg a folyadék szélein kristályok kezdenek kivállani, azután addig hevítjük tovább, míg a reakcióelegy megmerevedik. (A kiindulási anyagok fenti mennyiségénél, a hevítés rendszerint háromnegyed órát vesz igénybe.) A megmerevedett tömeghez, kihülés előtt, alkoholt keverünk, egy órai állás után, vákuumban leszűrjük és a maradékot hideg alkohollal addig mossuk, míg az alkohol tisztán, átlátszóan folyik keresztül. A szűrőn visszamaradó, nyers chinolinsárgát, kevés, forró jégecetben feloldjuk, az oldathoz annyi alkoholt öntünk, míg az megzavarodik, azután állni hagyjuk, míg a csapadék tökéletesen leülledett; ezt leszűrjük és agyagtányéron megszáritjuk.

Vegyfolyamat.

A chinaldin phtálsavanhydriddel, egy molekula víz elemeinek kiválása következtében, chinophtalónná, az úgynevezett „chinolinsárgá“-vá kondenzálódik:



Melléktermék gyanánt izochinophtalón létesül:



mely egy phtalid (phenólphtalein) jellegű test, s atómjai, nátriumalkoholát hatására, már közönséges hőmérsékleten, chinophtalónná helyezkednek át.

A vegyület azonosságának megállapítása és jellemző reakciói.

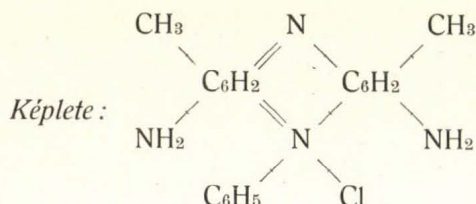
A chinolinsárga citromsárga por, mely 241^o-on olvad, magasabb hőfokon, bomlás nélkül szublimál, vízben oldhatatlan, alkoholban nehezen, jégecetben könnyen oldódik. Tömény kénsavban sárgászörös színnel oldódik. Minthogy vízben oldhatatlan, kelmfestésre közvetlenül nem alkalmas; ezért a disulfósavat, illetőleg ennek nátriumsóját állítják elő belőle, mely vízben és alkoholban nagyon könnyen oldódik, s a kereskedelemben „chinolinsárga S“ néven kerül forgalomba.

Kísérlet. 10 g. chinolinsárgát 40 g. 25%-os füstölő kén-savban (óleumban) feloldunk s olajfürdőben addig hevítjük 170^o-ra, míg egy próba vízben tökéletesen feloldódik. Ekkor az olvadékot, elővigyázatosan, 350 cm³ hideg vízbe (esetleg apróra tört jégre) öntjük és az így létesült disulfósavat, szódaoldattal való közömbösítés útján, a nátriumsóvá alakítjuk át. Az oldatot azután megsűrjük és a festéket, konyhasó hozzáadagolásával, kicsapjuk. Az így előállított „chinolinsárga S“ gyapjút és selymet) páczok nélkül, tartósan festi.

Ha a chinolinsárgát sósavval, 240^o-ra hevítjük, összetevőire, chinaldinra és phtálsavanhydridre bomlik fel.

6. Azin-festék előállítása.

Példa: Safranin, aminóazótoluolból és anilinból.



Előállítás.

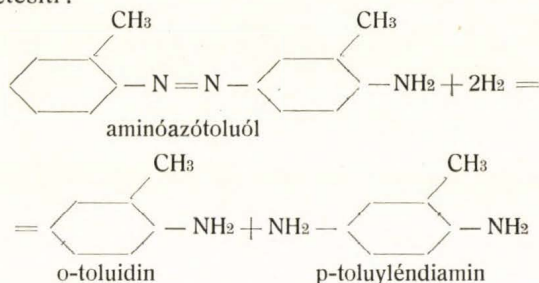
21,5 g. sósavas aminóazótoluolt (o-toluidinből állítható elő) 126 cm³ alkoholban, melegítéssel, feloldunk, az oldatot 125 cm³ vízzel hígítjuk, azután Witt-féle keverőt állítunk bele, ezt vízvezetéki turbinával hajtjuk, s közben 30 g. cinkport, majd 50 g. vízből és 18 g. tömény kénsavból készített oldatot adagolunk hozzá. A folyadék fölmelegszik és negyedórai gyors keverés után, elszíntelenedik. Szükség esetén, még kevés hígított sósavat öntünk hozzá. A keverés végeztével, az oldat, fölös sósavtól származó, savanyú kémhatást mutasson, azaz a belemártott kongópapirost kékítse. Miután az oldatot megszürtük és kihűlni engedték, a keverő készülékkel ismét gyorsan keverjük, s közben 52 g. finoman porított krétát adagolunk hozzá, azután a reakcióelegyet tartalmazó edényt jég közé állítjuk, s 47 g. nátriumbichromátból és 500 cm³ vízből készített oldatot csurgatunk lassan hozzá. Ezután, haladék nélkül, 8,5 g. anilinból és a megfelelő mennyiségű sósavból készített anilin-chlórhydrátot öntünk az oldathoz és még két óráig keverjük. Az így létesült zöld folyadékot most, két órán át forraljuk (az elpárolgó vizet frissel pótolva), forrón megsűrjük, a szűrőn visszamaradó tömeget még néhányszor kifőzzük vízzel és a szüredékeket egyesítjük. Kihülés közben a safranin egy része kikristályosodik; a többit konyhasó hozzáadagolásával csapjuk ki, s ha szükséges, az egész terméket forró vízből át-kristályosítjuk.

Vegyfolyamat.

A safraninek csoportjába tartozó festékek általában akkor létesülnek, ha 1 molekula phenyléndiamin, 1 molekula elsőrendű monoamin és 1 molekula másik monoaminnak (melynek p-helyzete szabad) elegyét oxidáljuk.

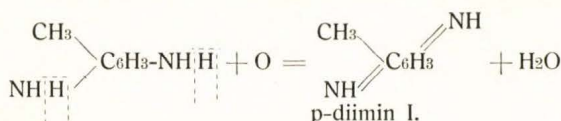
Az előállítási példában, egyszerűség kedvéért, nem szabad phenyléndiaminból és elsőrendű monoaminból, hanem ezen kettőnek egymás között létesített vegyületéből, az aminóazótoluolból indulunk ki, mely cinkkel és sósavval való redukáláskor egy-egy molekula phenyléndiamint

és elsőrendű monoamint (p-toluyéndiamint és o-toluidint) illetőleg ezeknek elegyét létesíti:

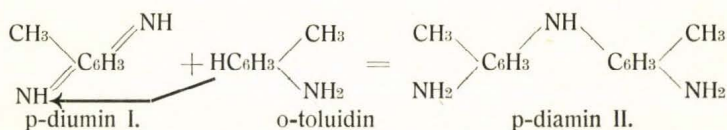


A szintézis menete most már a következő:

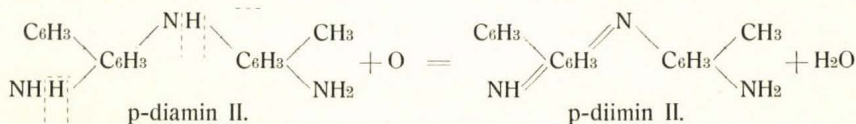
1. a p-toluyéndiamin chrómsav hatására, p-toluyéndiiminné oxidálódik:



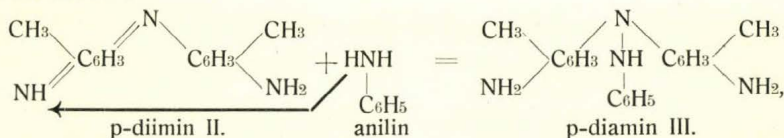
2. mely az o-toluidinnel nagyobb molekulásúlyú p-diaminná kondenzálódik:



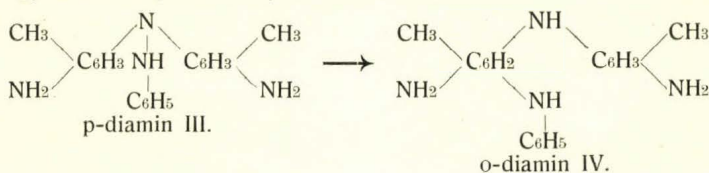
3. a p-diamin II. chrómsav hatására, az előbbinél ismét nagyobb molekulásúlyú p-diiminé oxidálódik;



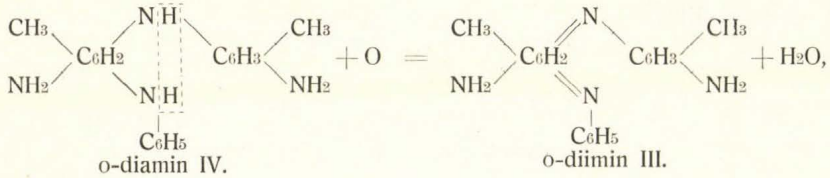
4. ez egy molekula anilinnel, három phenylgyököt tartalmazó p-diaminná kondenzálódik:



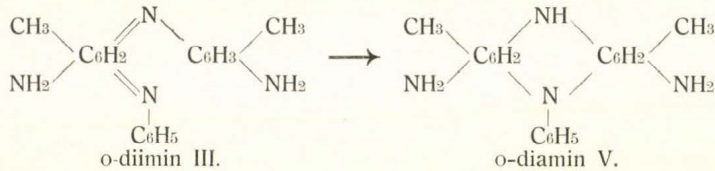
5. mely atómáthelyezkedés folytán (az anilidó-gyök C₆H₅-NH- nitrogénje a benzólgyökhöz kapcsolódik) o-diamint létesít:



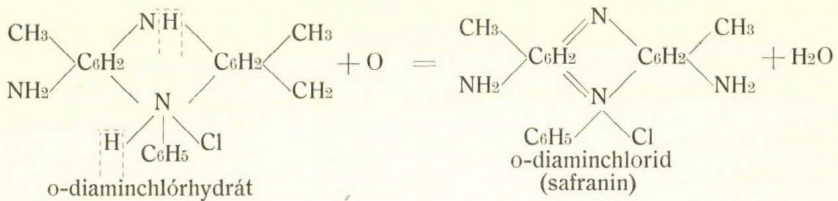
6. ez oxidálódik o-diiminné:



7. mely atómáthelyezkedés folytán o-diamint létesít:



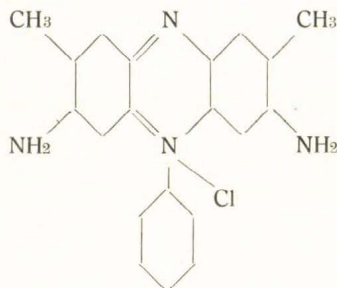
8. az o-diamin V.-ből sósav hatására, chlórhydrát létesül, mely oxidáláskor o-diiminchlóridot, a safranint eredményezi:



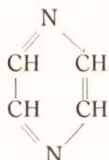
A vegyület azonosságának megállapítása és jellemző reakciói.

A safranin vörösbarna, hideg vízben nehezen, forró vízben könnyebben oldódó por, mely jól kristályosodik. Főlös mennyiségű erős savakkal kék és zöld színű sókat létesít, melyek azonban vízzel való hígításkor elbomlanak. Tömény kénsavban zöld színnel oldódik és az oldat vízzel hígítva, előbb kék, azután ibolyaszínű s végül piros lesz. Redukáló anyagok hatására, a megfelelő leukovegyületté (leukósafranin) redukálódik. Értékes festék, mely a páczolt gyapotot tartósan cseresznye-pirosra festi (292-ik oldal).

A safranin szerkezeti képlete;



tehát három-gyűrűs vegyület, s így a heterociklusos vegyületeknek *acridin*-csoportjába (23-ik oldal) tartozik. Jellemző reá nézve, mint az összes azinvegyületekre, a két nitrogénatom jelenléte és helyzete, melyek mint „chromophor-csoport“ (193-ik oldal) szerepelnek és egy pyrazin-gyűrűbe vannak foglalva:



A safraninnal rokon vegyületek a rosindulinek és flavindulinek, melyek szintén, többé-kevésbé értékes festékek. (Ezeknek részletesebb tanulmányozhatására, utalok Richter: Organische Chemie II. című munkájának illető fejezetére.)

BETŰRENDES TÁRGYMUTATÓ.

A. Á.

Acetaldehyd 92
Acetamid 71
Acetanilid 144
Acetylchlorid 61
Acetylcétsav 80
Acetylcétsavalkyl-szintézis 101
Acetylcétsavaséther 102
Acetylsalicilsav (l. aspirin)
Acidyl 55
Acridin 23, 329
Addíciós termékek 96
Adjektív festékek 287
Aethylalkohol 24
Aethylbenzól 207
Aethyljodid 30
Aethylénkapcsolás 302
Agyaglapok — mázatlan 14
Alaptörvény — a szerves chemia 54
Aldehydreakció 24
Alizarin 268
Alizarinnal — gyapjú festése 290
Alizarinfeketével — gyapjú festése 291
Alizarinvörössel — gyapjú festése 292
Aliphás vegyületek 24
Alkoholok 26
Alkoholok reakciói 27, 28
Alkoholok — másodrendű 102
Alkyljodid — reakciói 33
Alkylmonohaloidok 32
Allofahéjsav 229
Aluminiumamalgám 111
Aluminiumchlorid 121, 225
Amidobenzólsulfósav (l. sulfanilsav)
Amidóazobenzól 197
Ammóniumpikrinát 206
Aminbázisok 87
Aminok — reakciói 88
Anilin 129, 137, 148
Anilinfekete 142

Anilinfeketével — festés 294
Anilingyártás 139
Anilinkék 256
Anilin — színreakciói 141
Anthrachinon 259, 265, 273
Anthrachinonmonosulfósav 265, 268
Anthragallol 267
Anthrachinonfestékek — története 274
Anthranylecetsav 275
Anthranylsav 275
Anthranylsavas-methyl 310
Anthraczén 23, 222, 271
Antifebrin (l. acetanilid)
Antipirin 177
Anyalúg 70, 74
Aromás alkohol 216
Aromás gyökök — betűjelzése 133
Aromás gyökök — helyzete 131
Aromás sav — szintézis 171
Aromás szénhydrogén — szintézis 171
Aromás vegyületek 128
Arrhenius 34
Aspirin 245
Azin — vegyületek 329
Azobenzól 147, 150
Azoxibenzól 145, 150
Azófestékek 191, 193
Aurintricarbonsav 246
Auxochromó-gyökök 150, 193
Állványok (l. vasállványok)

B.

Baeyer — indigószintézise 277
Beckmann-féle atómáthelyezkedés 224
Beckmann-féle készülék 18
Benzamid 218
Benzanilid 224
Benzoésav 210, 215
Benzól 23, 155, 177

Benzólmonosulfósav 211
 Benzólsulfóchlorid 214
 Benzidin 151
 Benzóphenon 219
 Benzóphenonoxim 224
 Benzylidenphenylhydrazon 175
 Benzylalkohol 215
 Benzoylchlorid 217
 Biebrichi skarlát 195
 Bibor 284
 Bizmuthsalicylát 243
 Biurét — reakció 118
 Biztosítópalczk 106
 Bombakemence 82
 Bombacső 81
 Bombacső — felnyitása 4
 Brómbenzól 169
 Brugere-féle lőpor 206
 Butlerow-féle reakció 109
 Butylalkohol — harmadrendű 107

C.

Calcium — fémes 25
 Carbamid 117
 Carbonylbromid 46, 120
 Carbonylchlorid 40, 119, 255
 Carbociklusos vegyületek 134
 Carbostyriil 222
 Carbinol 107
 Carius — módszere 19
 Caro-féle reakció 97
 Chinon 197
 Chinolin 23, 319
 Chinolinsók 321
 Chinaldin 323
 Chinolinsárga 324
 Chinizarin 266
 Chinonoxim 199
 Chlorál 38
 Chlórmez 38
 Chloroform 37
 Chromogén 193
 Chromophor-gyök 193
 Chrysoidin-festékek 190
 Citrál (l. geraniál)
 Csőrendszer — csapos 5
 Csőtoldalék — golyós 11
 Cuprobromid 170
 Curie-né 76
 Cyáneczetsav 113
 Czinchlorid 162
 Czinporral való desztillálás 271
 Czitromolaj 307

D.

Derítés 187
 Dessauai lámpák 8
 Desztillálás 28
 Desztillálás — vízgőzzel 89
 Desztilláló — készülék 28
 Diaethylketon 99
 Diazóamidobenzól 196
 Diazóbenzolimid 159
 Diazóperbromid 159
 Diazotálás 157
 Diazóvegyületek 144, 150, 156, 160
 Dimethylanilin 144, 189
 Dimolekuláris — reduk. termékek 148
 Dinitróbenzól 136
 Dipentén 299
 Diphenylketon (l. benzóphenon)

E. É.

Ecetéter (l. eczetsavas aethyl)
 Eczetsavas aethyl 66
 Edények — szerv. chem. dolgozáshoz 7
 Elektromos égetőkályha 17
 Előidéző festés 292
 Előidézett festékek 287
 Elszappanosítás 53, 67
 Eosin 263
 Eosinammónium 264
 Eosinnátrium 264
 Ezüstoxid 24
 Ezüsttükör — reakció 307
 Exszikkátor — vákuum 14
 Égetőkályha 17
 Égők 10
 Égés — okozta sebek 6
 Észterek (l. összetett éterek)
 Éther — víztől mentes 208

F.

Fahéjsav 226
 Fajsúly — meghatározása 97
 Fehling-féle oldat 154, 176
 Feloldás 56
 Festékek 150, 287
 Festékek — triphenylmethán 249
 Festés — kelme 285
 Festés — valódiságának vizsgálata 294

Fittig-féle szintézis 209
 Fluorescein 262
 Fluoroform 39
 Forraló 8, 9
 Forrásponcsökkenés 182
 Forráspont — meghatározása 34
 Frakciós desztilláció 34
 Frakciós lepárláshoz — készülék 36, 37
 Friedel-Crafft-féle szintézis 45, 210
 Friedel-Crafft-f. ketónszintézis 64, 219, 223
 Friedländer szintézise 282
 Fuchsin 255
 Fuchsinnal való festés 288
 Fuchsinpapiros 189
 Furán 314

G.

Gázforraló (l. forraló)
 Gázkályha 9
 Geraniál 304
 Geraniál-naphtocinchoninsav 307
 Geraniól 304
 Grignard-féle reakció 109
 Gyök — savba behelyettesített 79
 Gyümölcscsukor 176

H.

Hangyasav 50
 Harmadrendű alkohol 107
 Helianthin 188
 Heliotropkivonat 309
 Helyettesítési törvény 137
 Heterociklusos vegyületek 23, 312
 Hevítés 21
 Hevítés nyomás alatt 81, 89
 Hexamethyl-p-rosanilinchlorid 122
 Hexamethyl-triamido-triphenylmethán 253
 Hoffmann-féle reakció 85
 Homológ sorok 53
 Hőmérő — higanyos ellenőrzése 41
 Hőmérő — rövidített 16
 Hűtés, (hűtőkeverékek) 123
 Hűtők 12
 Hydrazin 89
 Hydrazóbenzól 147, 150
 Hydrazon 174
 Hydrocymol 302
 Hydrochinon 201
 Hydrofahéjsav 228
 Hydrophthálsav 232

I.

Ibolyaillat 307
 Illatanyagok 296
 Imidbázisok 87
 Indigófehér 279
 Indigókék 274
 Indigókékkel való festés 293
 Indigókék — története 279
 Indigóvörös (l. thióindigóvörös)
 Indophenin-reakció 314
 Ion-elmélet 34
 Isonitril-reakció 40, 89, 142
 Isoszfról 308
 Izomer-vegyületek 94

J.

Jázminillat 311
 Jódalkylmagnézium 107
 Jodoform 28, 39
 Jonón 304
 Jonón-p-brómphenylhydrazin 307

K.

Káliömlasztás 165
 Kámfor 302
 Kekulé 118
 Kénfeketével — gyapotfestés 289
 Ketonamin 103
 Ketonra való bomlás 101
 Ketonsav 80
 Készülékek — szerv. chem. dolgozóhoz 7
 Készülékek — gázok megsűritésére 123
 Kimosása — festett rostanyag 289
 Kongópapiros 189
 Kongóvörös 150, 193, 195
 Kongóvörössel — gyapotfestés 289
 Kolbe-féle szintézis 239
 Kontaktanyagok 45
 Kónuszok — platina 16
 Közvetlenül kapcsolt vegyületek 151
 Közvetlen festés 288
 Kristallin 145
 Kristályibolya 122, 253
 Kristályibolyával — gyapotfestés 291
 Kristályoltás 69
 Kristályosítás 47, 56, 69, 75
 Kristályok tisztaságának megállapítása 76
 Kristályosító csészék 14
 Kristályosító edény 66
 Kvarczkészülékek 15

L.

Lacton 80
 Légszivattyú — vízvezetéki 12
 Lepárlás 21, 28
 Lepárlás — szakgatott 34
 Leszívás 40
 Levegőfürdő 10
 Liebermann és Kostanecki-elmélet 268, 270
 Lökés — megakadályozása 146
 Lombik — frakcionáló 11
 Lombik — olvadáspont meghatározása 14
 Lópor — füsttelen 206

M.

Malachitöld 246
 Malachitölddel — gyapjúfestés 289
 Malonsavétherszintézis 111
 Maró hatású anyagok 4
 Mázatlan agyaglapok 14
 Melléktermékek 22
 Mendius-féle reakció 86
 Menthol 303
 Mérgeket — tartalmazó üvegek 13
 Mérgezés 4
 Mérgezés — ellenszerei 6
 Methánszármazékok 24
 Methylamin 84
 Methylanilin 144
 Methyléndisalicylsav 244
 Methylénkék 192, 315
 Methylénkékkel — gyapotfestés 292
 Methylchinolin (l. chinaldin)
 Methylzöld 256
 Michler-féle ketón 122, 221, 253
 Mitscherlich — eljárása 135
 Monchlórbenzoésav 130
 Monchlóreczetsav 77
 Monomolekuláris reduk. termékek 153
 Monoxiantrachinon 265
 Mosópalaczk 107

N.

Naphtalin 23
 Naphtalinsulfósav 232
 Naphtóchinon 238
 Naphtól 235
 Narancsvirágillat 311
 Nátrium — fémes 207
 Nátriumacetát — víztől mentes 226
 Nátriumamalgám 229

O. Ö.

Olefinos ciklusos vegyületek 301
 Oldószer 56
 Ólomoxid 50
 Ólomperoxidpaszta 252
 Olvadáspont — meghatározása 48, 76
 Orgonavirág-illat 303
 Oszon 176
 Oxichinolin (l. carbostyryl)
 Oxidiphenyl 165
 Oxithiónaphθέν 281
 Ozazon 176
 Összetett éther 63, 67
 Összetett vegyületek — az oldószerrel 74

P.

Páczok — segítés. való festés 290
 Para-amidódimethylanilin 192, 316
 Para-brómdimethylanilin 123
 Para-diazobenzólsulfósav 187
 Para-nitrósódimethylanilin 315
 Pentamethylén 23
 Perkin-féle szintézis (l. terpeneól)
 Petroleumkályha — Voilhard-féle 18
 Phenacetin 168
 Phenól 164
 Phenól — színreakciói 167
 Phenólnátrium 239
 Phenólphtalein 258
 Phenólsulfósav 205
 Phenylazonaphthylamin 238
 Phenyléntriázid 145
 Phenylhydrazin 97, 172
 Phenylhydroxylamin 142, 152
 Phenylizocrotónsav 237
 Phenylrosanilin 256
 Phenylthióglycolsav 281
 Phosgén (l. carbonylchlorid)
 Phosphoroxisulfid 258
 Phosphortrisulfid 312
 Phtálimid 274
 Phtálsavanhydrid 202, 229
 Phtálsavanhydrid — reakciói 261
 Phtalophenon 260
 Pikrinsav (l. trinitróphenól)
 Pikrinsavval — gyapjúfestés 289
 Pinakon 103
 Piperonál (l. heliotropin)
 Piperylalkohol 310
 Piperylsav 310
 Platinakorom 45
 Polimer — vegyületek 95

Propionylchlorid 99
 Protocatechualdehydmethylészter 309
 Pseudojonón 305
 Purpurin 271
 Pukall-féle czellák 117
 Pyridin 23
 Pyról 314

Q.

Quarczkészülékek (l. kvarczkészülékek)

R.

Resorcin 213
 Rhodamin 261
 Robbanás 3, 147
 Rosanilin 255
 Rostanyagok — előkészítése 286
 Rotációs — stereoizoméria 161
 Rózsailat 311

S.

Safranin 326
 Safraninnal — gyapotfestés 292
 Safról 308
 Safrassaolaj 309
 Sandmeyer-féle reakció 45, 169, 197
 Salicylsav 239
 Salicylsav — felismerése 242
 Savak 53
 Savanhydrid 64
 Savchloridok — előállítása 62
 Savgyök 55
 Savgyökamid 63
 Savra való bomlás 101
 Segédeszközök — szerves dolgozáshoz 7
 Serpenyő — porcellán 13
 Sóképző gyökök 150, 193
 Stereochemiai elmélet 161
 Sulfanilsav 185
 Sulfóazófestékek 186
 Szállasztó készülékek (l. szublimáló k.)
 Száritás 103, 111
 Száritó (l. exszikkátor)
 Szénatómok — fokozatos kiküszöbölése 86
 Széntetrabromid (l. tetrabrommethán)
 Szénvegyületek — felosztása 22
 Szerves vegyületek — írásmódja 175
 Szintelenítés 187

Szublimálás 202, 279
 Szublimáló készülékek 14
 Szubsztantív festékek 287
 Szűrés 21, 116
 Szűrése — az oldat 64
 Szűrés — szűrővászonon 195
 Szűrőlemez 116
 Szűrő — ránczos készítése 16, 65
 Szűrő — porcellán 13

T.

Terpadién 302
 Terpán 302
 Terpének 27, 302
 Terpeneol 299
 Terpinhydrát 300
 Tetrabromfluorescein (l. eosin)
 Tetrabrommethán 42
 Tetrachlórmetán 45
 Tetrafluormethán 45
 Tetrajódmethán 45
 Tetramethyldiamidóbenzophenon 122
 Tetramethyldiamidótriphenylmethán 247
 Than-féle szárítótorny 93
 Thióindigóskarlát 284
 Thióindigóvörös 280
 Thiophén 23, 312
 Thiósalicylsav 280
 Tieman szintézise 305
 Tipuselmélet 160
 Tisztátalanságok — eltávolítása 19
 Tisztítása — kezek org. festékektől 7
 Tölcsér — szár nélküli 21
 Tölcsér — rövid szárú 65
 Tölcsér — választó 13
 Tribromanilin 187
 Tribromphenól 167
 Trinitróphenól 204
 Triphenylmethán-festékek 249, 257
 Tropeolin-festékek 190
 Tűzveszély 1

U.

Ultraibolya-sugarak 78

V.

Vajsav 111
 Vajsav — calciumsója 115

Vákuumdeszilláció 177
 Vákuum-szívópalaczk 13
 Vákuumszűrő-készülék 14
 Vasállványok 10
 Verőnapfény vegyhatása 78
 Vízfürdő — csésze alakú 10
 Vízfürdő — víztartóval 10
 Vízgőz — túlhevített 16
 Víztelenítés — sóképzés útján 51

Víz turbina 17
 Volhard-féle petroleumkálya 18

W.

Witt-féle festékelmélet 193
 Witt-féle keverő 197, 204
 Wöhler szintézise 118

Sajtóhibák.

5-ik oldal alulról	8-ik sor:	„esetben“	helyett „esetleg“	olvasandó
8-ik „ „	2-ik „	„hozzáférhető“	„hozzáférhetők“	„
16-ik „ a 21-ik rajz alatti szövegben:	6-ik sor:	„öngőz“	helyett „vízgőz“	„
16-ik „ alulról	6-ik sor:	„különben“	helyett „különösen“	„
16-ik „ „	6-ik „	„előrd“	„előre“	„
16-ik „ * alatt	1-ső „	„kerekekre“	„kerekekre“	„
25-ik „ felülről	6-ik „	„alkoholban“	„alkoholba“	„
26-ik „ „	6-ik „	„nátriummal“	„nátrium“	„
34-ik „ „	20-ik „	„bromid“	„aethylbromid“	„
38-ik „ alulról	7-ik „	„lehet“ kimarad		
42-ik „ „	10-ik „	„lombikban“	„lombikokban“	„
46-ik „ „	4-ik „	„származékának“	„származékainak“	„
62-ik „ felülről	19-ik „	„;“	„	„
62-ik „ „	19-ik „	„az összes savak“	után az „és“ szócsonka kimarad	
76-ik „ alulról	1-ső „	„eltekinve“	helyett „tekintve“	olvasandó
80-ik „ felülről	3-ik „	„hidroxyl“	„hydroxylal„	„
140-ik „ „	16-ik „	„alkoholba“	„alkoholban“	„
192-ik „ alulról	9-ik „	„29-ik készítmény“	„2-ik heterociklusos készítmény“	„