

Działanie kwasu azotowego na węglowodory aromatyczne w stanie pary.

Napisał

Br. Znatowicz.

Wniesiono na posiedzeniu Wydz. mat.-przyr. d. 8. stycznia 1900; ref. czł. Olszewski.

W przewodnikach do analizy technicznej gazu oświetlającego jest podawany sposób oznaczenia ilościowego pary benzolowej, oparty na pochłanianiu jej przez kwas azotowy dymiący. Sposób ten wydawał mi się niezbyt ścisły, raz dlatego, że przebieg działania pomiędzy kwasem azotowym a węglowodorami aromatycznymi bynajmniej nie jest tak prosty i szybki, żeby się nadawał do oparcia na nim metody analitycznej, a powtóre dlatego, że i węglowodory szeregu etylenowego przez kwas rzeczony są pochłaniane i przytem, o ile wnioskować mogę z dotychczasowych swoich doświadczeń pod tym względem, z szybkością bardzo rozmaita, zależną od natury chemicznej węglowodoru, od temperatury, dokładności zetknięcia i stężenia kwasu. Długi szereg doświadczeń nad gazem oświetlającym warszawskim, bogatym w pary węglowodorów aromatycznych, przekonał mnie, że w istocie na drodze powyższej niepodobna otrzymać wyników zadawalających.

W przypuszczeniu, że przez odpowiedni wybór koncentracji kwasu i temperatury udać się może z jednej strony usunięcie z pod jego wpływu innych węglowodorów niearomatycznych, a z drugiej — osiągnąć dokładniejsze pochłanianie benzolu i jego homologów, starałem się zbadać działanie kwasu azotowego w różnych stopniach stężenia na jedne i drugie z tych węglowodorów, branych w stanie czystym i w po-

staci pary, w jakiej zawierają się w gazie oświetlającym, a jednocześnie poznać wpływ temperatury na przebieg i rezultaty działania.

Zebrane do chwili obecnej dane przekonywają mnie, że absorbeya węglowodorów aromatycznych przez kwas azotowy powinna być stanowczo usunięta z szeregu metod analitycznych, chociażby nawet przybliżonych, gdyż niepodobna było znaleźć warunków, w których kwas ten nie wywierałby działania na węglowodory innych szeregów, stale w gazie oświetlającym spotykane. Szczegóły jednak odnoszące się do samych węglowodorów aromatycznych, o ile sądzę, nie są pozbawione pewnego interesu naukowego, a może i praktycznego. Podaję je więc w niniejszej notatce, odkładając do chwili wykończenia opis doświadczeń nad węglowodorami szeregu etylenowego.

Metoda, którą posługiwałem się stale, była następująca: Kwas azotowy znajdował się w rurce wysokiej na 60 mniej więcej centymetrów i mającej w średnicy około 2,5 cm., której dno było zatopione, górny zaś koniec rozdęty w dość dużą kulkę. Przez dwa otwory w korku, zamykającym górny otwór kuli, wchodziły do przyrządu dwie rurki węższe, z których jedna sięgała dna rury szerokiej, druga zaś kończyła się tuż pod korkiem. Przyrząd więc przypominał zupełnie znaną opłuczkę Drechsla. Opłuczkę tę ustawiałem w bardzo dużym naczyniu z wodą, której temperatura utrzymywała się na stałej wysokości podczas całego doświadczenia. Do opłuczki wprowadzałem 100 cm³ kwasu, a wychodzący na zewnątrz i zgięty pod kątem prostym koniec rurki wewnętrznej, sięgającej do dna, łączyłem z przyrządem kulkowym Geisslera, w którym umieszczałem 10 gramów węglowodoru. Koniec zgiętej również, drugiej rurki łączył się z pompką wodną, której działanie można było doskonale regulować. Pod tem działaniem strumień powietrza, osuszonego przedtem dokładnie, unosił parę węglowodoru i przeprowadzał ją przez słup kwasu, wysoki na mniej więcej 40 cm. Bieg doświadczenia był regulowany w taki sposób, że 10 g. węglowodoru zamieniało się w parę w ciągu 2¹/₂ do 3 godzin, w którym to celu węglowodory trudniej lotne wypadało ogrzewać do 30 lub 40°. Po ukończeniu doświadczenia zawartość opłuczki wlewałem do znacznej ilości wody.

W niektórych razach poza opisaną opłuczką włączałem jeszcze przyrządy, przeznaczone do zatrzymania ciał lotnych, niezatrzymywanych przez kwas azotowy. Ponieważ musiały być one zawsze zmieszane z parą kwasu azotowego i z tlenkami azotu, przeprowadzałem je więc przedewszystkiem przez rurki z kawałkami pomeksu nasiąkniętego stężonym kwasem siarkowym. Następnie dopiero wchodziły one do przyrządu Geisslera z wodą barową albo ługiem potasowym, a wreszcie do rurki spiralnie zwiniętej, zaopatrzonej w odpowiedni zbiorniczek i umie-

szczonej w mieszaninie oziębiającej. Przyrząd z roztworem alkalicznym i rurka spiralna były ważone przed doświadczeniem. Do zastosowania tych części dodatkowych skłoniła mnie ta okoliczność, że w pewnych razach nie mogłem znaleźć ani najmniejszych nawet śladów związków nitrowych lub kwasów aromatycznych po ukończonem normalnie doświadczeniu.

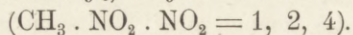
Powtarzając wielokrotnie doświadczenia nad zachowaniem się benzolu, przekonałem się, że wpływ temperatury w badanych przeze mnie granicach, od 0 do 20°, nie ma żadnego znaczenia ze względu na jakość i ilość otrzymanych produktów. Tymczasowo przeto warunek ten pozostawiłem bez uwzględnienia i podane niżej wyniki odnoszą się do zwykłej temperatury pokojowej, 16 do 18°, z zastrzeżeniem jednak, że temperatura ta nie zmieniała się w kąpeli w czasie trwania jednego doświadczenia.

1. Kwas azotowy zwykły handlowy o cięż. wł. 1,33. Po przeprowadzeniu pary benzolowej przez ten kwas i wylaniu do wody, nie otrzymuje się ani śladu pochodnych nitrowych. Z liczby 10 doświadczeń w jednym tylko można było zauważyć słaby zapach nitrobenzolu, kropelek oleistych jednak nie było. W tym razie użyty kwas był nieco rozłożony przez działanie światła, co zaznaczało się jego barwą. Przyrost na wadze przyrządu z wodorotlenkiem potasowym przeciętnie z trzech doświadczeń, wynosił około 12 gramów (z 10 g. C₆H₆), w rurce spiralnej oziębionej zatrzymywało się (przeciętnie z 3 dośw.) około 4,5 g. benzolu.

2. Kwas azotowy o cięż. wł. 1,33, nasycony tlenkami azotu. Po wlaniu do wody — słaby zapach nitrobenzolu, jednak bez wydzielenia tego związku. W przyrządzie z wodą barową obfity osad węglanu barowego.

3. Kwas azotowy o c. wł. 1,33, uwolniony od niższych tlenków azotu zapomocą mocznika. Ani śladu działania nitrującego na benzol. W produktach uchodzących z opłuczki stwierdzona obecność dwutlenku węgla.

4. Kwas azotowy dymiący handlowy o cięż. wł. 1,52. Z benzolem, po wlaniu do wody, obfite wydzielenie produktu stałego. Po jednorazowej krystalizacji z wielkiej ilości wody produkt ten przedstawia długie igły prawie białe, z punktem topliwości 89,7°. Rozpuszczalność i reakcje jakościowe, obok punktu topliwości, dowodzą, że ciałem to jest m-dwunitrobenzolem. Tenże sam kwas azotowy z toluolem daje również stały produkt nitrowany, którego postać krystaliczna i punkt topliwości około 69° wskazują, że jest m-dwunitrotoluolem



5. Kwas azotowy o c. wł. 1,52, pozbawiony niższych tlenków azotu zapomocą mocznika. Z benzolem, po wlaniu do wody, wydzielenie cieczy olejowej, cięższej od wody, prawie bezbarwnej. Ciecz ta po wysuszeniu poddana destylacyi, w słabem już cieple wydziela ze wzburzeniem obfitą ilość pary brunatnej, poczem wre około 210°. Destylat jest słabo żółty i okazuje własności (jedno) nitrobenzolu.

6. Mieszanina, złożona z 40 części na wagę HNO_3 o c. wł. 1,52 i 60 cz. na w. kw. siarkowego dymiącego (krystalicznego). a) Z benzolem — m-dwunitrobenzol w ilości przechodzącej 90% wydajności teoretycznej. b) Z toluolem — m-dwunitrotoluol (jak pod Nr. 4) 87% wydajności teoretycznej. c) Z ortoksylolem — mieszanina produktów stałych i ciekłych, trudna do rozdzielenia. Część stała, o ile się zdaje, tabliczki z p. t. około 60°, dotąd nie opisane. d) Z metaksylolem — produkt stały jednorodny, po jednorazowej krystalizacyi długie igły białe z p. t. 176,5°. Wydajność 93% ilości teoretycznej, obliczonej na $\text{C}_8\text{H}_7(\text{NO}_2)_3$. Bez wątpienia trójnitrometaksyloł z położeniem $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2 = 1 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 4 \cdot 6$. e) Z paraksylolem, produkt stały, rozdzielający się przez krystalizacyą na grube żółtawe tabliczki z p. t. 92° i prawie bezbarwne igły z p. t. 121°. Wydajność, obliczona na $\text{C}_8\text{H}_8(\text{NO}_2)_3$, przenosi 88% teoretycznej.

Długi szereg uwag teoretycznych, jakie wysnućby można z opisanych pokrótce doświadczeń, pozostawiam sobie na czas inny. Tu tylko zaznaczyć pragnę widoczną z powyższego doniosłość wpływu, jaki okazuje zanieczyszczenie kwasu azotowego niższymi tlenkami azotu, które wręcz zmienia może sposób działania z utleniającego na nitrujący. Nie mogę także pominąć okoliczności, w jak wyłącznie nitrującym kierunku wpływa obecność kwasu siarkowego. Nakoniec muszę zwrócić uwagę na obfitą wydatność produktu w razie użycia mieszaniny kwasów i na nadzwyczajną jego jednorodność w niektórych przypadkach. Ta uwaga odnosi się zwłaszcza do m-dwunitrobenzolu i trójnitrometaksylołu, co do których mógłbym śmiało zalecić tę metodę jako najdogodniejszą i najprostszą w celu otrzymywania ich w pracowni naukowej.

Nakoniec miło mi złożyć w tem miejscu słowa szczerego podziękowania panu J. Wasilkowskiemu, byłemu asystentowi Politechniki lwowskiej, za nader umiejętną i gorliwą pomoc w kilku doświadczeniach.