

É R T E S I T Ő

AZ ERDÉLYI MÚZEUM-EGYELET

ORVOS-TERMÉSZETTUDOMÁNYI SZAKOSZTÁLYÁBÓL.

II. TERMÉSZETTUDOMÁNYI SZAK.

XV. kötet.

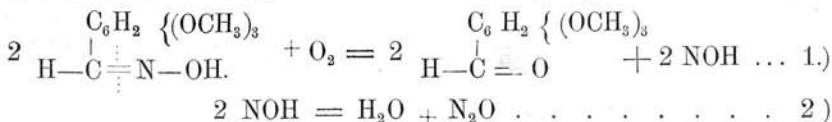
1893.

III. füzet.

ÚJ ELJÁRÁS A NITROGÉN MENNYISÉGI MEGHATÁROZÁSÁRA BIZONYOS SZÉNVEGYÜLETEKBEN.

Fabinyi Rudolf egyetemi tanártól.

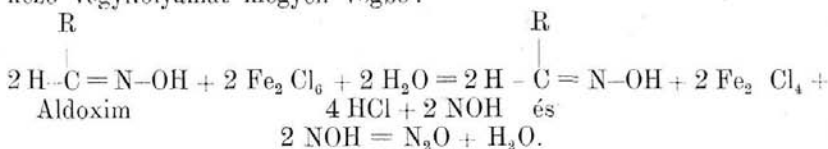
Az egymással hatásba hozott anyagok sorrendjéből eredő befolyás tanulmányozása alkalmával, egy ízben a stereoisomer *Asarylaldoximek* egyikének *Ferrichlorid* iránt való magaviseletét vizsgáltam meg. Az Aldoxim vizes oldata a Ferrichlorid hozzáadására sötétbarna színt nyert, s melegítettén bőven fejlesztett egy légnemű anyagot, mely tiszta *Nitrogénoxidulból* állónak bizonyíult. A mikor pedig a gázfejlődés megszűnt, s a kiderült folyadékot lehűtöttem, az csaknem egyszerre összeállt, igen sűrű péppé változván át. A finom, fehér, hosszú selymes tűkben kiváló *Asarylaldehyd* tette ilyen pépessé. E szerint a Ferrichlorid oxydálólag hatott az *Asarylaldoximra* s föl-téve, hogy egyéb mellékreakciók nem történtek, az oxydáció e folyamataát az alábbi egyenletek értelmében foghatjuk föl:



Midőn ezt az érdekes reakciót részletesen megvizsgáltam, meggyőződtem arról, hogy annak a fönnebbi egyenletekben adott értelmezése helyes. Mellékfolyamatok nem mennek végbe, hanem az összes *Asarylaldoxim* simán és quantitative *Asarylaldehyddé* lesz oxydálva. Ezen ténynek a felismerése reám nézve nagy beccsel bírt, nemcsak azért, hogy módot nyújtott az *Asarylaldoximek* átalakítására a meg-

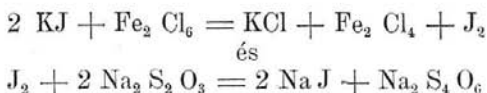
felelő *Asarylaldehyddé*, hanem különösen azért, mivel lehetővé tette új Aldoximeim és sóik Nitrogéntartalmának szabatos és gyors meghatározását. De valószínűvé vált az is, hogy az utóbbi években, különösen stereochemiai szempontokból igen fontos szerepet vivő, az $=N-OH$ atomcsoportot tartalmazó s rendkívül nagy számban előállított *Aldoximek* és *Ketoximek* Nitrogénjének meghatározására is értékesíthető leend. Előrelátásom tényleg bevált; sikerült egy oly methodust megállapítanom, a melylyel az Aldoximek és Ketoximek Nitrogéntartalma, az eddigi eljárásokhoz mérten hasonlíthatatlanul kényelmesebben és rendkívül rövid idő alatt s legalább is oly szabotossággal határozható meg, mint az idáig e célra szolgáló eljárások legtökéletesebbikével. Csak az olyan vegyületek analysisére, a melyekben az $=N-OH$ atomcsoporton kívül még egyéb, könnyen oxydálható atomcsoportok, vagy oldallánczok fordulnak elő, nem alkalmazható eljárásom jelenlegi legegyszerűbb alakjában, de alig szenved kétséget, hogy az — a mi a később előadandókból kitűnik — bizonyos módosítással ilyen esetekben is célhoz fog vezetni.

Az *Aldoxim* vagy *Ketoxim* és a *Ferrichlorid* között, a következő vegyifolyamat megyen végbe:



Ha immár az oxydatió végrehajtására egy olyan Ferrichlorid oldatot veszünk meghatározott fölös mennyiségben, a melynek Ferrichloridban való tartalmát ismerjük, s a folyamat végbemenete után meghatározzuk a változatlanul visszamaradt Ferrichlorid mennyiségét, az így talált érték, levonva az oxydatióhoz vett Ferrichlorid mennyiségéből, azt a Ferrichloridot adja, a mely az oxydatióra föl lett használva s az oldatban most Ferrochlorid alakjában van jelen. A fölhasznált Ferrichlorid pedig mértéke a Nitrogénnek, a mennyiben, mint a fönnebbi egyenlet mutatja, 2 molekula $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$ 2 molekula *Aldoximnek* (vagy *Ketoximnek*), illetve 2 atom $= 28$ s. r. Nitrogénnek felel meg.

Az analysishez használt, valamint az oxydatió végrehajtása után a folyadékban változatlanul megmaradt *Ferrichlorid* mennyiségét legczélszerűbben és leggyorsabban volumetrikus úton határozhatjuk meg, *Sodkalium* és $\frac{1}{10}$ normal *Dithionossavas natrium* oldattal:



Eljárás.

Egy 150—200 köbc-es mérőlombikba, — vagy ennek hián egy eléggé keskeny és hosszúnyakú főző-lombikba, melynek mintegy a nyaka közepéig érő ürtartalmát pontosan meghatároztuk s a nyakon vonással megjelöltük — bemérünk az analizálandó vegyületből 0.3—0.5 gr.-nyi mennyiséget s leöntjük 70—100 köbc dest. vízzel. Erre a bürettában levő ismert töménységű Ferrichlorid oldatból becsátunk annyit a lombikba, hogy belőle az oxydáció után is maradjon fölös mennyiség. Én mintegy 15%-os Ferrichlorid oldatot találtam czélszerűnek, s belőle egy oxydációra 10—12 köbc.-t mérek le. *Ezután még 1—2 köbc. híg Sósavat adunk hozzá, hogy basisos vas-sók kiválásának elejét vegyük.* Most derékszögüleg meghajtott üvegcsővel ellátott dugót illesztünk a lombik nyakába, s kautsuk csővel látván el a cső végét, a kautsuk-cső másik végébe is hasonló, de valamivel hosszabb szárú üvegcsövet alkalmazunk, mely utóbbi már előbb kifőzött s a művelet alatt forrásban tartott dest. vízbe merüljön. A csöveket összekötő kautsuk-cső közepére csavarral ellátott szorítót helyezünk el, hogy annak idején az összeköttetést a főző-lombik és a kifőzött vizet tartalmazó edény között megszakíthassuk. Mindezt megtörténvén, megfelelő előmelegítés után felforraljuk a főző-lombik tartalmát s azt 8—10 perczig állandóan enyhe forrásban tartjuk. Ezen idő több mint elegendő az oxydáció végrehajtására s a Nitrogénoxydul kihajtására a folyadékából. Az oxydáció gyorsan indul meg s eleintén tömegesen szabadul föl a Nitrogénoxydul, azért czélszerű az üvegcsövet nem azonnal, hanem csak a gázfejlődés vége felé a forralt vízbe süllyeszteni. A lámpa eltávolításával egyidejűleg összenyomjuk balkezünk mutató és hüvelykujjával a kautsuk-csövet, mire jobb kezünkkel nyugodtan becsavarhatjuk a szorítót. Ez utóbbinak óvatos visszacsavarásával, a forralt víznek a lombikba való lassú becsurgását tesszük ezután lehetővé, mindaddig, míg az a lombik nyakán levő jelző vonást elérte.

A lombikot most a csöves dugó helyett tömör dugóval zárjuk el és lehűtjük arra a hőfokra, a melyen ürtartalmát meghatároztuk volt s miután a kihűlés folytán a folyadék összehúzódott, kifőzött

vízzel töltjük föl a jelig. Jól bedugaszolván a lombikot, most néhány perczig tartósan rázzuk, mire a folyamatban keletkezett s legtöbbszörre szilárd Aldehyd gyorsan és tömegesen kiválik. Száraz, keskeny nyakú lombikba állított, befödött töltésén franczia szűrővel eltávolítjuk hirtelen az Aldehydet a folyadéktól s ez utóbbit, miután egyszer felráztuk volna, tiszta bürettába töltjük.

A folyadékban változatlanul visszamaradt Ferrichlorid mennyiségének kitudására, bebocsátunk a bürettából megfelelő lombikokba 25—30 köbc. centimetryit (150 köbc. főző-lombik használatakor, a számítás egyszerűsítése végett 30 köbc.-t mérünk le egy titráláshoz, tehát az eredeti folyadék $\frac{1}{5}$ -ét), miután a lombikokba előbb, mintegy 50 köbc.-nyi vízben, 2—2 grm. Jodkaliumot oldottunk volna föl. A Ferrichlorid által szabaddá tett Jod legnagyobb részét $\frac{1}{10}$ normal $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5$ aqu. oldattal Jodnatriummá alakítjuk át s midőn a folyadék már csak gyengén sárga, töltünk belé 2 köbc.-nyi friss keményítő oldatot, mire a titrálást befejezzük. Ha esetleg túlmentünk volna a határon $\frac{1}{10}$ -ed norm. Jódoldattal retitrálhatjuk.

Ha oly Áldoximet vagy Ketoximet analysálunk, a mely forró vízgőzökkel illanó, akkor a főző-lombik nyakába kellő hosszúságú, függőleges Liebig-féle hűtőt erősítünk vagy még czélszerűbben olyan hűtőt, melynek belső csöve 3—4 helyen golyóra van fűjva. Ilyen esetben a folyadékot az oxydátio befejezéséig — a mit az oldat kiderülése jelez — a lehető legenyhébb forrásban tartjuk, vagy ha nagyon illanó vegyülettel van dolgunk, nem is forraljuk, csak a forrpontig melegítjük és ezen a hőfokon tartjuk mindaddig, míg az oldat világos sárga színt nem nyert. Ezután föl lehet azt bátran főzni, a hűtőt az üvegcsővel helyettesítvén s különben úgy járván el, mint az fönnebb le van írva.

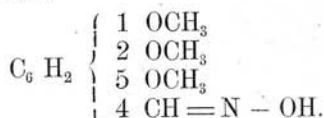
Bizonyító adatok.

A) Új vegyületek.

I. *No mals Asarylaldoxim* :



készítve Sósavas hydroxylamin és Szénsavas natrium behatása által.



Molekulasúly . . . 211.

Op 135° C.

Fehér, gyöngyházfényű nagy levelek.

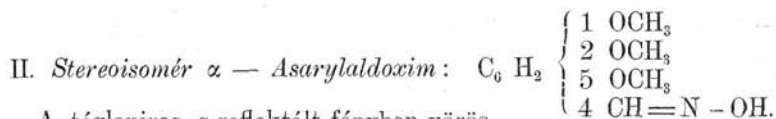
$$324.4 : 14 = 0.4400 : x_1 ; x_1 = 0.01899 \text{ gr. N.}$$

Ferrichlorid Nitrogén

Miután az elemzésre 0.2855 gr. anyag lett véve, következik, hogy a Nitrogén százalékos mennyisége az elemzett Aldoximban:

$$0.2855 : 0.01899 = 100 : x_2 ; x_2 = 6.65\%$$

Az Asarylalldoximra pedig számítható . . . = 6.64%.



A téglapiros, s reflektált fényben vörös

és kék fémfénynyel irrizáló *Sósavas*
 α — *asarylalldoximból* nyerve vízzel
való elbontás által.

Molekulasúly = 211.

Op: 138.6° C

Sárgás árnyalatú gyöngyház-
fényű nagy lemezek.

A Nitrogén mennyiségi meghatározása.

Az analysishez lemért Aldoxim mennyisége = 0.5126 gr.

„ „ használt Ferrichlorid tartalma-
zott 100 köbcenimeterben . = 10.166 gr. $Fe_2 Cl_6$ -ot.

„ „ vett Ferrichlorid mennyisége = 15 köbc, melyben
a feloldott $Fe_2 Cl_6$ tehát . . = 1.5249 gr.

Az összes folyadék térfogata volt . . = 170 köbc.

Egy titráláshoz $\frac{1}{5}$ -öd része . . . = 34 köbc. lett

véve, melyre középértékben 8.85 köbc. $\frac{1}{10}$ $Na_2 S_2 O_3$ oldat kellett,
tehát az összes folyadékra számítható.

$$5 \times 8.85 = 44.25 \text{ köbc.},$$

melynek megfelel:

$$44.25 \times 0.01622 = 0.7237 \text{ gr. } Fe_2 Cl_6$$

Az oxydálásra fölhasznált $Fe^3 Cl_6$ mennyisége e szerint:

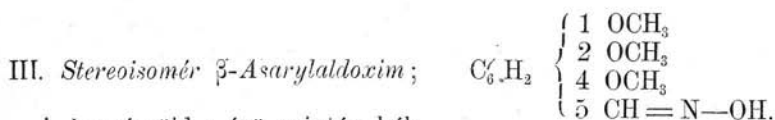
$$1.5249 - 0.7237 = 0.8012 \text{ gr.}$$

Az ennek megfelelő Nitrogén mennyiség pedig = 0.03458 gr.

s a Nitrogén százaléka = 6.74 %.

míg az *Asarylalldoximra* számítás szerint . . = 6.64 % N. esik.

Rövidség kedvéért a következő esetekben csak a legfontosabb
adatok elősorolására szorítkozom.



A barnászöld színű szintén kék és piros fényvel csillogó

Molekulasúly = 211.

Sósavas β-Asarylalldoxim vízzel való elbontása által előállítva.

Op: 138·1° C.

Kissé szürkésfehér, igen halvány rózsaszín árnyalatú, gyöngyházfényű nagy lemezek.

A *Nitrogén mennyisége.*

Vett Asarylalldoxim	0·5170 gr.
Az oxydatióra fölhasznált Ferrichlorid . . .	0·8152 gr.
ennek megfelelő Nitrogén mennyiség . . .	0·03518 gr.
tehát a Nitrogén százaléka	6·80 ^o / ₁₀
míg az <i>Asarylalldoxim</i> ra számítódik . . .	6·64 ^o / ₁₀ .

IV. *Stereoisomér α-Asarylalldoxim.*

A téglavörös α-Sósavassónak Natronhydráttal való elbontása által előállítva.

A *Nitrogén mennyisége.*

Vett Asarylalldoxim.	0·5041 gr.
Az oxydatióra felhasznált Ferrichlorid	0·7869 gr.,
ennek megfelel	0·03395 gr. Nitrogén.
tehát	
a Nitrogén százalékos mennyisége =	6·73 ^o / ₁₀
míg a számított	6·64 ^o / ₁₀ .

V. *Stereoisomér β-Asarylalldoxim.*

A barnászöld β-Sósavassónak Natronhydráttal való elbontása által előállítva.

A *Nitrogén mennyisége.*

Vett Asarylalldoxim	0·5117 gr.
Az oxydatióra felhasznált Ferrichlorid . . .	0·8017 gr.
ennek megfelel a Nitrogénből	0·03459 gr.
tehát	
a Nitrogén százalékos mennyisége . . =	6·76 ^o / ₁₀
a számított	= 6·64 ^o / ₁₀ .

VI. *Stereoisomér β-Asarylalldoxim.*

A barnás-zöld β -Sósavassónak Ammonia-gázzal való elbontása által nyerve.

A Nitrogén mennyisége.

Vett Asarylalldoxim	0.3913 gr.
Az oxydálásra fölhasznált Ferrichlorid	0.59793 „
ennek megfelel Nitrogén	0.025805 „

tehát

a Nitrogén százalékos mennyisége	= 6.59%
míg a számított	= 6.64%

VII. *Stereoisomér Sósavas α -Asaryl-* C_6H_2 $\left\{ \begin{array}{l} 1 OCH_3 \\ 2 OCH_3 \\ 5 OCH_3 \\ 4 CH=N-OH, HCl \end{array} \right.$
alldoxim.

Asaronból Sósavval és Amylnitrittel

előállítva. Téglavörös színű, kék és piros Ms. 247.4.

fémfényvel irizáló prismákban kristá- Op. 161.6° C.

lyosodik.

A Nitrogén mennyisége.

	I	II
Vett Sósavassó	0.5072 gr.	0.5176 gr.
Az oxyd. felhasznált Ferrichlorid	0.6801 „	0.6896 „
A Nitrogén mennyisége e szerint:	0.02935 „	0.02976 „

tehát

a Nitrogén százaléka	= 5.78	—	5.74.
míg a fönnebbi formulára számított	= 5.66		

VIII. *Stereoisomér Sósavas β -Asaryl-* C_6H_2 $\left\{ \begin{array}{l} 1 OCH_3 \\ 2 OCH_3 \\ 5 OCH_3 \\ 4 CH=N-OH, HCl \end{array} \right.$
alldoxim.

Asaronból Amylnit. és Sósavval előállítva.

Barnászöld színű, kék és piros fémfényvel Ms. 247.4.

irizáló prismák. Op. 159.4. °C.

A Nitrogén mennyisége.

Vett Sósavas-só	0.3000 gr.
Az oxydálásra fölhasznált Ferrichlorid	0.3844 „
ennek megfelel Nitrogén	0.01659 „

tehát

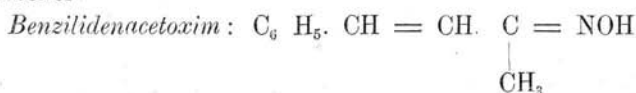
a Nitrogén százaléka	5.53%
a formulára számított	5.66%

B) *Már előbb ismert vegyületek.* *)

- IX. *P-Oxybenzaldoxim* : $C_6 H_4 \begin{cases} 1 \text{ OH} \\ 4 \text{ CH} = \text{NOH} \end{cases}$
Molekulasúly : 137.
Vett anyag mennyisége 0 5580 gr.
Az oxydátóra fölhasznált Ferrichlorid . . . 1 310 „
Az ennek megfelelő Nitrogén 0 05653 „ ;
s e szerint :
a Nitrogén százaléka 10 13%
a p-Oxybenzaldoximra számított 10 20%
- X. *M-Nitrobenzaldoxim* : $C_6 H_4 \begin{cases} 1 \text{ NO}_2 \\ 3 \text{ CH} = \text{NOH} \end{cases}$
Molekulasúly : 166.
Vett anyag mennyisége 0 4404 gr.
Az oxyd. fölhasznált Ferrichlorid 0 8436 „
Az ennek megfelelő Nitrogén 0 0364 „
tehát :
A Nitrogén százaléka 8 27%
a m-nitro-benzaldoximra számított 8 42%
- XI. *Benzoinketoxim* : $C_6 H_5 \cdot CH \cdot OH \cdot C = NOH$
 $\begin{matrix} | \\ C_6 H_5 \end{matrix}$
Molekulasúly : 227.
Vett Benzoinketoxim mennyisége 0 4125 gr.
Fölhasznált Ferrichlorid 0 5857 „
Az ennek megfelelő Nitrogén 0 02528 „
tehát :
a Nitrogén százalékos mennyisége 6 12%
a Benzoinketoxim képletére számított 6 17%
- XII. *Fahéjaldoxim* : $C_6 H_5 \cdot CH = CH \cdot CH = NOH$
Molekulasúly : 147.
Vett aldoxim 0 4315 gr.
Fölhasznált Ferrichlorid 0 97173 „
minek megfelel Nitrogén 0 0419 „ ;
s e szerint :
a Nitrogén százalékos mennyisége 9 50%
míg a Fahéjaldoximra számított 9 52%

*) Külön e czélra dr. Ruzitska Béla tanársegéd úr által lettek előállítva

A fönnebb vázolt eljárás a Nitrogén mennyiségi meghatározására, módosítható is akképen, hogy az Aldoxim oxydálására fordított Ferrichlorid mennyiségi meghatározása helyett, az oxydálás közben felszabaduló *Nitrogénoxidul* mennyiségét mérjük meg. Csakhogy ez esetben egy nagy nehézséggel kell megküzdenuk, melyet a Nitrogénoxydulnak vízben való jelentékeny oldékonysága útunkba gördít. Remélem azonban, hogy sikerülni fog ez alkadályt elhárítani, a mi annál inkább kívánatos, mivel, miként értekezésem bevezető részében főlemlítém, bizonyos esetekben a Ferrichlorid meghatározásán alapuló eljárás megbízható értékek nyerésére nem használható. Akkor következik ez be, a midőn az elemzendő vegyület egyéb a Ferrichlorid által oxydálható atomcsoportokat is tartalmaz, vagy pedig a midőn az oxydáció közben keletkező Aldehyd oly mellékfolyamatokat indít meg, a melyeknek terményei a folyadékot sötétté teszik, úgy, hogy a Jodkeményítő színének eltűnése szabatosan meg nem figyelhető. Ezt tapasztaljuk például a *Benzilidenacetoxim*, a *Vanillaldoxim* elemzésénél.



Ms.: 161.

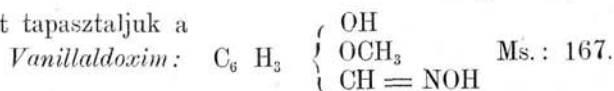
Az elemzéshez vett anyag mennyisége	0·5138	gr.
Fölhasznált Ferrichlorid	1·1299	„
A minek megfelel Nitrogén	0·04876	„

a mely adatokból:

a Nitrogén százaléka	9·40%	} különbség:
míg a képletre számítódik	8·70%	
		+ 0·70%

A folyadék az oxydáció után sötét ibolya színt nyert, s a Jodkeményítő színének eltűnése nem volt biztosan megfigyelhető.

Ugyanezt tapasztaljuk a

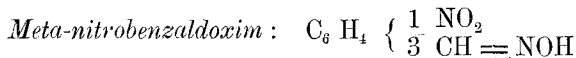


elemzésénél is, a mikor a folyadék sötétzöldes-kék színt vett föl.

Adatok. 0·5493 gr. Vanillaldoxim oxydálására föl lett használva 1·1644 gr Ferrichlorid, a minek 0·05025 gr. Nitrogén felel meg, úgy hogy a Nitrogén talált százalékos mennyisége 9·15%-nak adódott ki, míg a Vanillaldoxim. 8·40% Nitrogént tartalmaz.

Különbség + 0·75%.

Azokból a kísérletekből, a melyekben a Nitrogén mennyiségének megtudására, az elszálló Nitrogénoxydul mértük meg, felsorolom a *meta-Nitrobenzaldoxim* és a *para-Oxybenzaldoxim* elemzésére vonatkozóknak az eredményeit. A Nitrogénoxydul higanynyal töltött eudiometerekben lett összegyűjtve s a higanyoszlop tetejébe szállt kevés víz Chlorcalcium darabok által lehetőleg teljesen megkötve.

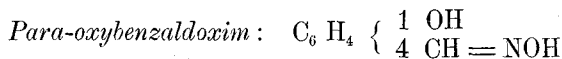


Ms.: 166.

0.3037 gr. Meta-nitrobenzaldoxim oxydálásánál Ferrichlorid által fejlődött, normális temperatura és nyomásra átszámított 19.01 köbc. Nitrogénoxydul. Ebből az elemzett vegyület Nitrogén tartalma

7.85%-nak

adódik ki, míg a képletre 8.42%-szá
mítódik.



Ms.: 137.

0.3038 gr. Para-oxybenzaldoximból hasonló elbánásnál nyertünk normal viszonyokra átszámított 23.93 köbc. Nitrogénoxydul, a mely mennyiségből az elemzett vegyületre 9.87% Nitrogén-adódik ki, míg a képlet szerint 10.20%-ot tartalmaz. A két esetben tehát 0.33—0.57%-kal kevesebb Nitrogén lett találva.

Egy kísérletben, mely a téglavörös *Sósavas α -Asarylaldoxim* Nitrogén-tartalmának meghatározására lett keresztülvive, s melyben a higanyoszlop tetején összegyűlt víz megkötésére annyi szilárd Kalihydrat lett fölbocsátva, hogy egyrésze oldatlanul maradt, a számítottal történetesen teljesen megegyező eredményt kaptam.

Az elemzés céljára lemértem a vegyületből 0.4285 gr-ot,
Fejlődött 22.0 köbc. Nitrogénoxydul;
Temperatura 20.6°C.
Barometer 736.3 mm.

a normális viszonyokra átszámított térfogat 19.3 köbc. (1 liter Nitrogénoxydul súlya 1.974 gr.) A nyert N₂O-ban van 0.024245 gr. Nitrogén.

Innen a

Nitrogén százalékos mennyisége 5.66%

A Sósavās Asarylaldoximra számított . . 5.66%.

Mihelyt sikerülni fog a fejlődő Nitrogénoxydult egyszerű módon az öt kísérő víztől megszabadítani, bizonyos, hogy e methodus a sötét oldatokat adó Aldoximek analysisére is jó eredménnyel lesz felhasználható.

Köszönetemet fejezem ki végül e helyt is dr. *Ruzitska Béla* tanársegéd és *Csetz Dénes* vegyész növendék uraknak, a kik a vázolt methodus kipróbálása körül, szokott buzgósággal, lényeges segítségemre voltak.
