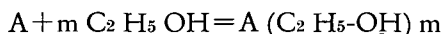


**A SCHIFF-BÁZISOK ELNYELÉSI SZÍNKÉPÉBEN
TAPASZTALHATÓ OLDÓSZERHATÁS VIZSGÁLATA,
ETANOL — VÍZ OLDÓSZERELEGYBEN**

Írta: NAGY PÁL

Az aldehidgyűrűn orto, vagy para-helyzetben OH-gyököt tartalmazó aromás Schiff-bázisok elnyelési színekében a vizsgált oldószertől függően lényeges eltérés tapasztalható. Etanos közegben 400—450 $m\mu$ között egy olyan, viszonylag alacsony intenzitású sáv jelenik meg, amely apoláris oldószerekben nem tapasztalható [1, 2]. Híres [3], 2-oxi-Schiff-bázis származékoknál a jelenséget különböző etanolkoncentrációjú hexán-etanol oldószerelegyben vizsgálta és megállapította, hogy a sávintenzitás arányosan változik az etanol koncentrációjával. Ha a moláris extinkció-koeficiensek logaritmusát az etanolkoncentráció logaritmusának függvényeként ábrázoljuk, lineáris összefüggést kapunk, mint arra előző közleményünkben rámutattunk [4]. A különböző etanolkoncentrációjú hexán-etanol oldószerelegyben meghatározott elnyelési görbék többé-kevésbé állandó metszésponttal rendelkeznek, melyből egyensúlyi rendszer kialakulására lehet következtetni. Megvizsgáltuk a sávmagasságot különböző oldószerekben — elsősorban alkoholokban — és azt tapasztaltuk, hogy az közel lineárisan változik az oldószer dielektromos állandójával.

A jelenség értelmezésére többféle magyarázat található az irodalomban. TSUHIDA és TSUMAKI [1] az orto-helyzetű OH-gyök hidrogénje és az azometin csoport nitrogénje között, hidrogén-híd kötés kialakulását tételezik fel és ehhez rendelik az új sávot. KISS, VARGA, BÁCSKAI [2] az aldehidgyűrűn para-helyzetben OH-gyököt tartalmazó Schiff-bázisoknál kinoidális és benzoidális mezomer rendszer kialakulását és annak gerjesztését tételezik fel. HÍRES és HACKL [5] a feloldott anyag és az oldószer egymáshatásából olyan hidrogénhíd kötésű asszociátum keletkezését tételezik fel, melyben a Schiff-bázis OH-csoportja és az oldószer között létesül kapcsolat. Hexán-etanol oldószerelegy esetében, az asszociált molekulák, illetőleg az asszociátumban levő etanol molekulák száma az etanolkoncentrációtól függően változik. A rendszert egyensúlyi állapottal jellemzik:



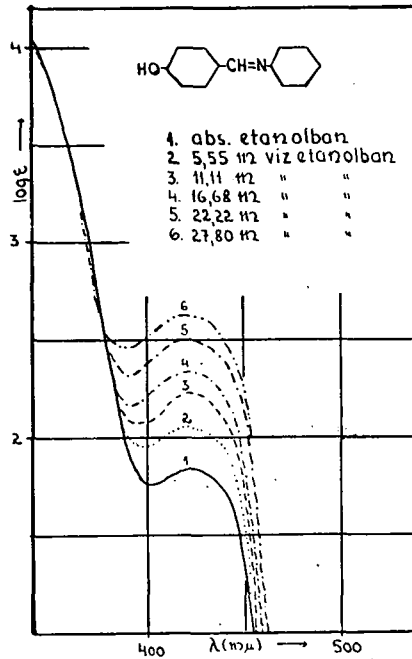
$$K = \frac{[A (C_2 H_5-OH)_m]}{[A] \cdot [C_2 H_5-OH]^m}$$

Feltételezik, hogy tiszta etanolban az asszociáció teljes, s így meghatározták az asszociátum moláris extinkció-koeficiensét. Ennek birtokában számos *Schiff*-bázisra kiszámították a K értékét, amely az etanolkoncentrációtól valóban függetlennek bizonyult. Az oldószerhatás ezen mechanizmusa egységesen értelmezi mind az orto, mind a para-oxi-*Schiff*-bázis származékok szinképeinek változását, bár az utóbbiakra kísérletileg még nem alkalmazták.

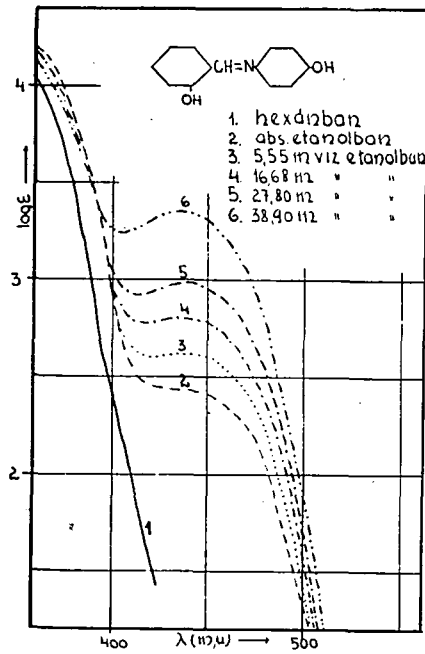
HIRES és HACKL szerint tehát az elősáv intenzitása hexán-etanol oldószer-elegy esetében a *Schiff*-bázisra eső etanol molekulák számától függ. Így ezen oldatokra nem szabad érvényesnek lennie a Beer törvénynek. A tapasztalat azonban azt mutatja, hogy állandó oldószerösszetétel mellett, a *Schiff*-bázis koncentrációjának változtatása nincs mérhető hatással az elősáv intenzitására. A fenti problémát tehát nem lehet kielégítően megoldottnak tekinteni. Ezt bizonyítják etanol-víz oldószer-elegy alkalmazásával nyert saját kísérleti tapasztalataim is, melyeket a vázolt elméletek közül egyikkel sem lehet maradéktalanul értelmezni.

Kísérleti eredmények

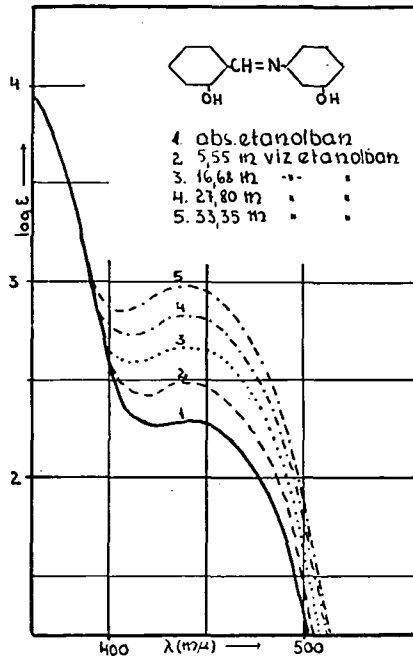
Az olyan *Schiff*-bázisok, melyeknél az előzőekben tárgyalt oldószerhatás fellép, etanolban zöldes-sárga színnel oldódnak. Ezen vegyületek hidrolízisének vizsgálatakor tapasztaltam, hogy az etanolos oldathoz vizet adva, a zöldes-sárga szín jól észrevehetően megerősödik, majd fokozatosan gyengül. A jelenséget csak azok a *Schiff*-bázis típusok mutatták, melyeknél az aldehidgyűrűn orto, vagy para-helyzetben OH-gyök található. Feltehető volt, hogy a bevezetőben vázolt oldószerhatás fokozódása áll fenn, melyet az etanolhoz adott nagyobb dielektromos állandójú víz váltott ki. A kérdés eldöntéséhez szükséges elnyelési görbék felvételét igen megnehezítette a színtenzitás időbeli változása. Ennek oka a víz hatására bekövetkező hidrolízis, melynek sebessége a vízkoncentráció emelésével erősen növekszik [6]. Az elnyelési görbék felvételéhez Beckman DU spektrofotométert és 1 cm-es kvarc küvetákat használtam. Az eredmények reprodukálhatósága a következő módszerrel volt lehetséges: a vizsgálandó anyagból mindenesetben azonos — $9,26 \cdot 10^{-3}$ mol/lit. — koncentrációjú abs. etanolos törzsoldatot készítettem. A vízzel való keveréshez olyan 10 ml-es mérőlombikot használtam, melyet a jel fölött a kontrakciónak megfelelő tapasztalati beosztással láttam el. A lombikba először a vizet mértem be, erre etanolt rétegeztem, majd a törzsoldatból 1 ml-t. Ezután etanollal a vízmennyiségnek megfelelő kontrakciójelig öntöttem fel a lombikot. Így az anyagok összmérésének ideje alatt a hidrolízis nem indulhatott meg, hiszen a *Schiff*-bázis és a víz csak a lombik összerázása után jutott egymással érintkezésbe. Az ilyen módon nyert mérési adatokat az 1., 2., 3., 4. ábrán tüntettem fel. Az elnyelési görbéket a hidrolízis miatt, általában csak 380 és 520 $m\mu$ között vettem fel, mert különösen magasabb vízkoncentrációknál egy oldattal csupán néhány pontot lehetett megmérni. A görbék nagyobb frekvenciák felé eső szakaszának felvételéhez, csökkenteni kellett volna a koncentrációt, de így meggyorsult volna a hidrolízis. Kisebb küveták alkalmazását viszont, azok több idő igénylő megtöltése akadályozta. A teljes elnyelési görbéket talán hidrolízis adatokból számítással lehet majd meghatározni.



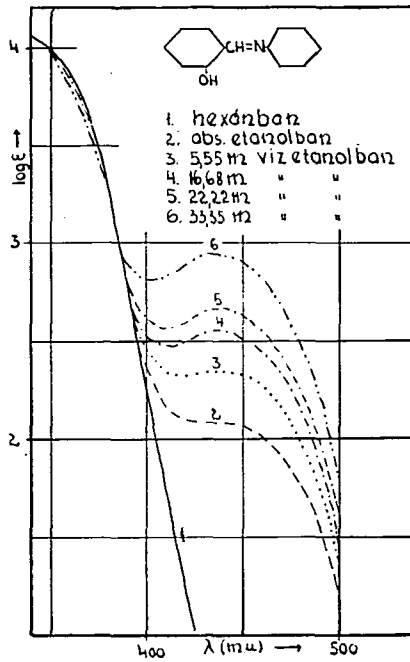
1. ábra



2. ábra

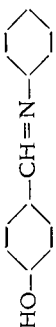


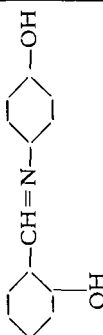


3. ábra



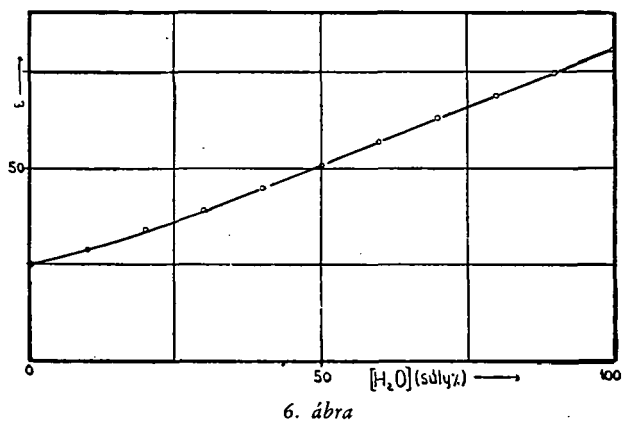
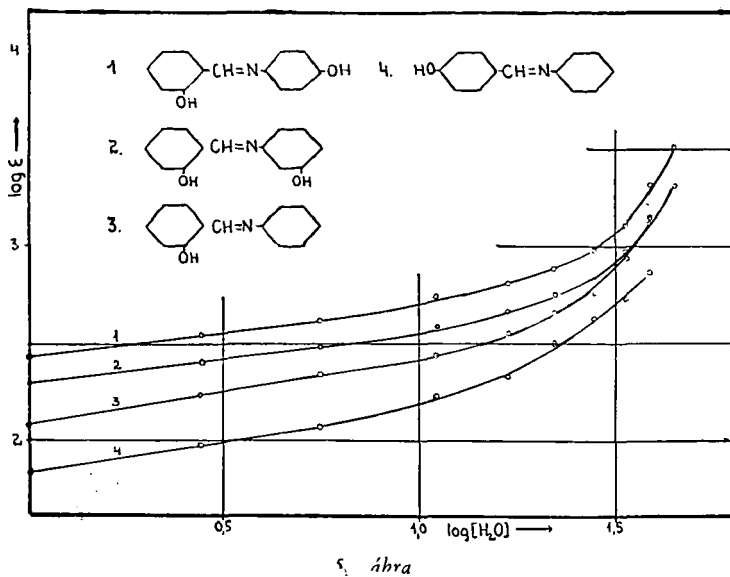
4. ábra

Mint az ábrákon látható, víz hatására az etanolban megjelenő elősáv intenzitása növekszik, de megtartja a maximum helyet és az etanolban felvett alakot. A vízkoncentráció növelésével a sávintenzitás erősen emelkedik. Az 1. sz. táblázatban néhány vizsgált Schiff-bázis elősávintenzitás értékei vannak feltüntetve különböző vízkoncentrációjú etanol-víz oldószeranyagban.

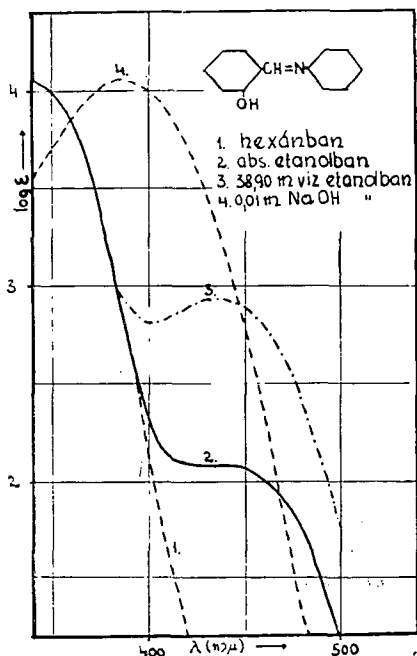
Vegyület									
	m μ	420	440		440		440		
viz konc. az etanol-víz oldószeranyag.	mol/lit.	ϵ	$\log \epsilon$	ϵ	$\log \epsilon$	ϵ	$\log \epsilon$	ϵ	$\log \epsilon$
	0	67,6	1,830	120	2,079	194	2,287	272	2,434
	2,78	90	1,954	170	2,230	250	2,398	345	2,538
	5,55	115	2,061	221	2,344	304	2,483	410	2,613
	11,11	167	2,223	270	2,431	392	2,593	545	2,736
	16,68	216	2,334	352	2,546	462	2,665	635	2,803
	22,22	316	2,500	445	2,648	565	2,752	760	2,880
	27,80	420	2,623	573	2,758	670	2,826	950	2,978
	33,35	540	2,732	860	2,934	950	2,978	1281	3,107
	38,90	740	2,869	1360	3,133	1410	3,149	2110	3,324
44,50	—	—	—	—	1796	3,254	3240	3,510	

A mérésekhez kétszerdesztillált és üvegedényben tárolt vizet használtam. Frissen desztillált vízzel mintegy 5—10%-al magasabb értékeket kaptam.

A moláris extinkció-koeficiensek logaritmusát a vízkoncentráció logaritmusának függvényében ábrázolva, az 5. ábrán látható görbék nyerhetők. Alacsony vízkoncentrációnál a függvény lineáris, hasonlóan mint etanol-hexán elegyben [4, 5]. Magasabb vízkoncentrációnál azonban a görbék meredeken emelkednek, eltérően az etanol-hexán elegytől, ahol a függvény végig lineáris. Ennek okát keresve, megvizsgáltam az oldószeranyag összetétele és dielektromos állandója közötti összefüggést. A 6. ábrán etanol-víz elegy dielektromos állandóját ábrázoltam a vízkoncentráció függvényében, AKERLÖF [7] mérési adatai szerint. Összehasonlítva az 5. és 6. ábrát, megállapítható, hogy az elősáv intenzitás változása nem lehet közvetlen függvénye az oldószer dielektromos állandójának.



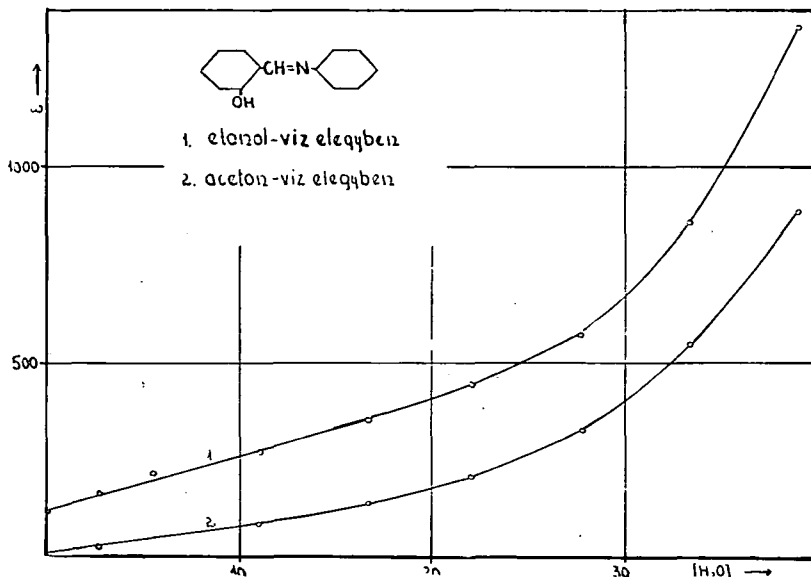
A vázolt jelenség magyarázatára számolni lehetett azzal a feltevéssel is, hogy az elősáv megjelenését az aldehidgyűrűn levő OH-csoport elektrolitos disszociációja okozza. Így érthetővé válna, hogy az etanolban mért elősáv, víz hatására tovább emelkedik. A sávintenzitás maximumát ilyen módon lúgos oldatban kellene nyerni. A 7. ábrán o-oxi-benzolanilin abs. alkoholos NaOH-ban felvett elnyelési görbéjének kritikus szakaszát tüntettem fel. Összehasonlítás céljából a hexánban, etanolban és a 38,90 m vizet tartalmazó etanol-víz elegyben mért adatokat is tartalmazza az ábra. Feltételezhető, hogy az etanolos NaOH oldatban praktikusán teljesen, hexánban pedig egyáltalán nincs disszociálva a vizsgált vegyület. Így az etanolban, illetve etanolvíz elegyben részben disszociált anyag elnyelési görbéjének az előző kettőből kellene összetevődnie a disszociáció mértékének megfelelően. Az ábra alapján viszont ez nem lehet-



7. ábra

séges. A 4-es számú görbén 390 mμ-nál található maximum a szalicilaldehid lúgos oldatában is fellép és minden valószínűség szerint ez a sáv rendelhető az OH csoport disszociációjához. Az abs.etanolos NaOH-ban oldott anyagnál víz hatására sem jelenik meg a 430—440 mμ-os sáv, illetőleg az etanolos, vizes-etanolos oldat színekéből is eltűnik NaOH hatására. Ezen adatok birtokában az elektrolitos disszociációval való magyarázatot el kell vetni. Ezt igazolja az a tapasztalatom is, hogy nitrobenzolban — melynek dielektromos állandója 36,4 — az o-oxi-benzolanilin elősávintenzitása nagyságrendileg kisebb mint etanolban — melynek dielektromos állandója 25,8 —. Ha ugyanis elektrolitos disszociáció okozná az elősáv megjelenését, akkor nitrobenzolban kellene magasabb sávintenzitást kapni.

Megvizsgáltam az elősáv intenzitását aceton-víz oldószerkegelyben is. A 8. ábrán o-oxi-benzálanilin 440 m μ -nál, aceton-víz és etanol-víz oldószerkegelyekben mért extinkció-koeficiensei vannak feltüntetve a vízkoncentráció függvényében. Látható, hogy a két görbe menete hasonló, és amint az várható volt,



8. ábra

az etanos magasabban helyezkedik el. Az etanol-víz elegyben ugyanis mindkét komponens, míg az aceton-víz rendszerben lényegében csak a víz hatásával kell számolni. Az acetonban 440 m μ -nál meghatározott moláris extinkció-koeficiens mintegy tizede az etanolban meghatározott értéknek. Figyelemreméltó, hogy a két görbe közötti távolság a vízkoncentráció emelkedésével növekszik, ami csak úgy értelmezhető, hogy az etanol hatása, a vízkoncentráció függvényében emelkedik. E jelenséget a hidrogénhid kötésű asszociátumok keletkezésével nehezen lehet megnyugtatóan értelmezni. Más kísérleti adatokat is figyelembe véve, azzal a lehetőséggel is számolni kell, hogy az azometin csoport nitrogénje az oldószer hidrogénionjaival kvaternerré válik és ez okozza az elősáv megjelenését. Így a sávintenzitás az oldószer hidrogénion-koncentráció függvénye lenne. Miután etanol-víz elegyben, viszonyítva azt az aceton-víz rendszerhez, mindkét komponens képes elektrolitos disszociációra — mégpedig a vízkoncentráció emelésével növekvő mértékben — a 8. ábra adatai érthetővé válnak. Ezen elképzelés mellett szól az a tapasztalat is, hogy a Schiff-bázisok savas oldatában a bázis sója is megjelenik, amely a körülményektől függően hosszabb-rövidebb ideig létképes [8]. A vizsgált esetek többségében e sók zöldes-sárga színűek. Apoláris oldószerrel készült Schiff-bázis oldatába száraz sósav gázt vezetve, a só csapadék formájában leválik és analitikailag megállapítható, hogy egy mol bázisra egy sósav esik. A sók színképek felvételét ezideig nem sikerült megoldani, mert az oldószerben nyomokban jelenlevő víz hatására is megindul a hidrolízis. Így az oldószerhatás ezen magyarázatának helyességét csak további kísérleti adatok birtokában lehet eldönteni.

Összefoglalás

Megvizsgáltam etanol-víz oldószerkegy hatását a Schiff-bázisok elnyelési színeképre. A kísérleti eredmények alapján a következőket lehet megállapítani.

1. Víz hatására az etanolban megjelenő elősáv, intenzitása emelkedik és ellentétben az oldószerkegy dielektromos állandójával, a vízkoncentrációnak nem lineáris függvénye.
2. Azoknál a Schiff-bázisoknál ahol etanolban nincs elősáv, víz hatására sem jelenik meg.
3. Az elősáv megjelenését sem etanolban sem etanol-víz elegyben nem okozhatja az aldehidgyűrűn levő OH-csoport elektrolitos disszociációja.
4. Néhány kísérleti adat lehetőségessé teszi, hogy az azometin-csoport nitrogénje az oldószer hidrogénionjaival kvaternerré válik és ez okozza az elősáv megjelenését.

IRODALOM

- [1] TSUNIDA, R., TSUMAKI, T.: Bull. Soc. Japan, 13, 537, 1938.
- [2] KISS, A., BÁCSKAI, G., VARGA, E.: Acta Chem. et Phys. Szeged, 1, 155, 1943.
- [3] HÍRES, I., Acta Phys. et Chem. Szeged, 4, 122, 1958.
- [4] HÍRES, I., NAGY, P.: Szegedi Ped. Főisk. Évk. 183, 1960.
- [5] HÍRES, I. HACKL, L.: Acta Phys. et Chem. Szeged, 5, 19, 1959.
- [6] NAGY, P., HÍRES, I.: Szegedi Ped. Főisk. Évk. 211, 1960.
- [7] AKERLÖF, B.: J. Am. Chem. Soc. 54, 4125, 1932.
- [8] HÍRES, I., NAGY, P.: Szegedi Ped. Főisk. Évk. 263, 1959.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙСТВИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ, ОБНАРУЖИВАЕМОГО В СПЕКТРЕ ПОГЛОЩЕНИЯ БАЗ SCHIFF В РАСТВОРИТЕЛЬНОЙ СМЕСИ ЭТАНОЛ-ВОДА

П. НАДЬ

Автор исследовал спектр поглощения нескольких баз Schiff в растворительной смеси этанол-вода. Он установил, что интенсивность предкислоты, появляющейся в этаноле, под действием воды повышается. У тех баз Schiff, у которых в этаноле нет предкислоты, она не появляется ни под действием воды. Процесс нельзя объяснить электролитной диссоциацией групп OH, находящейся на альдегидном кольце в положении орто или пара. В растворительной смеси этанол-вода и ацетон-вода на основе определенной интенсивности предкислоты можно установить, что в присутствии воды сильнее и действие этанола. Для объяснения этого он предполагает, что азот группы азометин с ионами водорода, находящимися в растворителе, образуются ква-тернерным, и это привлекает за собой появление предкислоты. Это ссображение подтверждается и опытом, что базы Schiff с кислотами образуют соли, которые обычно окрашены в зеленовато-желтый цвет. До сих пор спектрография солей не удалась, потому что в присутствии даже следов воды происходит гидролиз.

UNTERSUCHUNG DER IN DEM ABSORPTIONSSPEKTRUM DER
SCHIFFBASEN BEMERKBAREN WIRKUNG DES LÖSUNGSMITTELS
BEI ETANOL-WASSER-MISCHUNG

Von

P. NAGY

Ich habe das Absorptionsspektrum einiger *Schiff*basen in Etanol-Wasser-Mischung untersucht. Ich konnte feststellen, daß sich die Intensität des in dem Etanol erscheinenden Vorbandes (2, 3, 4, 5) durch das Einwirken des Wassers steigert. Bei den *Schiff*basen, bei denen im Etanol kein Vorband zugegen ist, erscheint dieses auch auf das Einwirken von Wasser nicht. Durch die elektrolytische Dissoziation der sich auf dem Aldehyd-Ring in Ortho-, bzw. Paraverbindung befindlichen OH-Gruppe läßt sich der Vorgang nicht deuten. Auf Grund der in Etanol-Wasser, bzw. Azeton-Wasser-Mischung bestimmten Vorbandintensität kann festgestellt werden, daß die Wirkung des Etanol in Gegenwart von Wasser stärker ist. Zur Erklärung dieses Umstandes setze ich voraus, daß das Nitrogen der Azometin-Gruppe mit den in dem Lösungsmittel vorhandenen Hydrogen-Ionen quaternär wird, und dies das Erscheinen des Vorbandes verursacht. Diese Hypothese wird auch durch die Erfahrung unterstützt, daß die *Schiff*basen mit Säuren Salze bilden, die gewöhnlich eine grünlich-gelbe Farbe haben.

Das Spektrum der Salze aufzunehmen ist bisher noch nicht gelungen, da selbst in Gegenwart von Wasserspuren, die Hydrolyse einen sehr raschen Verlauf nimmt.