

Ἐντὸς σφαιρικῆς φιάλης 2 λίτρων περιεκτικότητος φέρονται 120 γρ. κασσιτέρου εἰς λεπτὰ ψήγματα (1) καὶ 61,5 γρ. νιτροβενζολίου, μεθ' ὃ προστίθενται βαθμηδὸν 320 γρ. (270 κ. ἔ.) ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος κατὰ τὸν ἑξῆς τρόπον: Κατ' ἀρχὰς προστίθεται τὸ δέκατον περίπου τοῦ ποσοῦ τοῦ ὀξέος, μεθ' ὃ ἀμέσως συνδέεται ἡ φιάλη μὲ ὄχι πολὺ στενὸν εὐθὺν ὑάλινον σωλῆνα καὶ ἀνακινεῖται· μετὰ βραχὺ αὐτοθερμαίνεται τὸ μίγμα μέχρις ἀναβρασμοῦ. Τότε ἐμβαπτίζεται ἡ φιάλη μετὰ προσοχῆς, ὥστε νὰ μὴ θραυσθῆ, ἐντὸς ψυχροῦ ὕδατος, μέχρις οὗ καταπαύση ἡ ζωηρὰ ἀντίδρασις. Προστίθεται εἶτα τὸ δεύτερον δέκατον τοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ ἡ ἐργασία ἐξακολουθεῖ κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον, μέχρις οὗ προστεθῆ εἰς τὴν φιάλην τὸ ἥμισυ περίπου τοῦ ὀξέος. Μετὰ ταῦτα ἡ ἀντίδρασις καθίσταται ἡρεμωτέρα καὶ τὸ δεύτερον ἥμισυ δύναται νὰ προστεθῆ εἰς μεγαλυτέρας δόσεις. Πρὸς τελείαν ἀναγωγὴν τοῦ νιτροβενζολίου θερμαίνεται τελικῶς ἡ φιάλη ἐπὶ μίαν εἰσέτι ὥραν ἐπ' ἀτμολούτρον. Τὸ τέλος τῆς ἀντιδράσεως ἀναγνωρίζεται ἐκ τῆς ἐξαφανίσεως τῆς ὀσμῆς τοῦ νιτροβενζολίου, ὡς καὶ ἐκ τοῦ ὅτι δὲν παραμένει ἀδιάλυτον τοῦτο (ἡ σχηματιζομένη ὑδροχλωρικὴ ἀνιλίνη εἶνε εὐδιάλυτος ἐν ὕδατι).

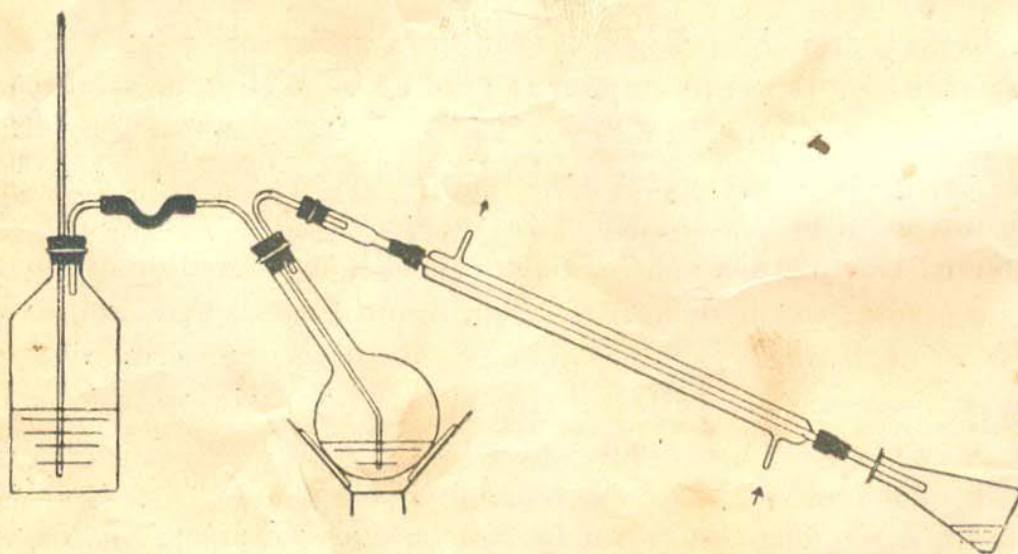
Εἰς τὸ θερμοὺν ὑγρὸν προστίθενται ἤδη 100 κ. ἔ. ὕδατος (ὅτε καὶ

(1) Κασσίτερος ὑπὸ μορφὴν ψηγμάτων λαμβάνεται διὰ τήξεως εἰς τὸν φουσητήρα ἐντὸς σιδηρῶν κοχλιαρίων καὶ στάγδην ἀποχύσεως ἐντὸς ὕδατος ἐξ ὕψους 1)2—1 μέτρον.

τὸ συχνὰ ἀποβαλλόμενον διπλοῦν ἄλας ($C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl$). $SbCl_4$ ἀναδιαλύεται) καὶ διὰ μεταγγίσεως ἀπομακρύνεται ἀπὸ τοῦ ἀπομείναντος κασσιτέρου. Πρὸς ἀποχωρισμὸν τῆς ἐλευθέρου ἀνιλίνης προστίθεται ὀλίγον κατ' ὀλίγον διάλυμα 150 γρ. ἀγοραίου $NaOH$ εἰς 200 κ.έ. H_2O , ὅποτε πρέπει νὰ παραμείνῃ ἰσχυρῶς ἀλκαλικὴ ἀντίδρασις. Ἐὰν κατὰ τὴν προσθήκην τοῦ νατρορρύμματος τὸ ὑγρὸν θερμομανθῆ μέχρι βρασμοῦ, πρὸ τῆς περαιτέρω προσθήκης τούτου πρέπει νὰ τεθῆ ἡ φιάλη ἐπ' ὀλίγον εἰς ψυχρὸν ὕδωρ. Τὸ ἐν ἀρχῇ ἀποχωρισθὲν κασσιτερικὸν ὄξυς διὰ τοῦ ἀλκάλειου διαλύεται καὶ ἀποχωρίζεται μέλας μεταλλικὸς κασσίτερος.

Τὸ ὑγρὸν, θερμὸν ἔτι, ὑποβάλλεται ἤδη εἰς ἀπόσταξιν μεθ' ὕδρατμῶν (1) ὅτε ἡ ἀνιλίνη ἀποστάζει μετὰ τοῦ ὕδατος ὡς ἄχρουν ἔλαιον, τὸ

(1) Ἡ μεθ' ὕδρατμῶν ἀπόσταξις σκοπεῖ, ὡς καὶ ἡ ὑπὸ ἡλαττωμένην πίεσιν, τὴν ἀπόσταξιν σωμάτων κάτω τοῦ κανονικοῦ αὐτῶν βαθμοῦ ζέσεως. Χρησιμοποιεῖται δὲ πρὸς καθαρισμόν ἢ χωρισμὸν ὀργανικῶν μιγμάτων, προκειμένου πάντοτε περὶ ἐνώσεων μὴ ἢ σχεδὸν μὴ μιγνυομένων μετὰ τοῦ ὕδατος, ὅποτε συνεπῶς αἱ τάσεις τῶν ἀτμῶν αὐτῶν δὲν ἐπιδρῶσιν, ἢ ὀλίγον μόνον, ἐπ' ἀλλήλων.



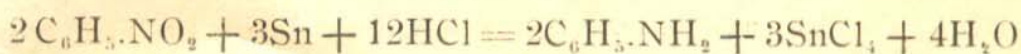
Σχ. 18

Κατὰ τὴν ἀπλὴν αὐτῆς μορφήν ἢ μεθ' ὕδρατμῶν ἀπόσταξις διεξάγεται ὡς ἑξῆς :

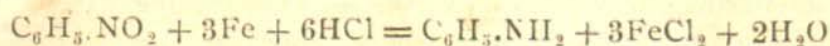
Ὁ ὕδρατμός, παραγόμενος ἐντὸς φιάλης ἢ, κάλλιον, χαλκίνου λέβητος (σχ. 18) πλήρους ὕδατος κατὰ τὸ $\frac{1}{2}$ (τὸ πολὺν κατὰ τὰ $\frac{3}{4}$) καὶ φέροντος ἀσφαλιστικὸν σωλῆνα, διοχετεύεται εἰς τὸ πρὸς ἀπόσταξιν ὑγρὸν, εὐρισκόμενον ἐντὸς φιάλης πλαγίως τεθειμένης (διὰ τὴν ἀποφυγὴν ὑπερπηδήσεως τοῦ ὑγροῦ εἰς τὸν ψυκτῆρα) διὰ σωλῆνος διήκοντος σχεδὸν μέχρι τοῦ πύθμενο ταύτης.

Τὸ περιεχόμενον τῆς φιάλης, τὸ ὁποῖον δὲν πρέπει νὰ καταλαμβάνῃ πλέον τοῦ $\frac{1}{3}$ ταύτης, ἔχει ἤδη προθερμομανθῆ (κάλλιον ἐν ὑδρολούτρῳ). Πολλάκις, ὡς εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν τῆς ἀνιλίνης, χρησιμοποιεῖται αὐτὴ ἢ κατὰ τὴν ἀντίδρασιν παραχθεῖσα θερμότης. Εἰς τὸν ὑποδοχέα ἀποστάζει τὸ μίγμα τῆς

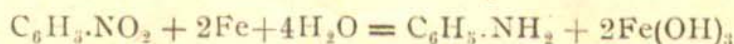
ὁποῖον συλλέγεται ὑπὸ τὸ ὕδωρ. Ἡ φιάλη ἢ περιέχουσα τὴν ἀνιλίνην δύναται καὶ νὰ μὴ θερμαίνεται. Ὄταν τὸ ἀπόσταγμα εἶνε διανυγές καὶ οὐχὶ γαλακτώδες, ἀλλάσσεται ὁ ὑποδοχεὺς καὶ ἀποστάζονται περὶ τὰ 300 κ. ἔ. εἰσέτι ὑγροῦ. Ἀναμιγνύονται τὰ ἀποστάγματα, προστίθεται λεπτῶς κονιοποιηθὲν μαγειρικὸν ἄλας (25 γρ. ἄλατος ἀνὰ 100 κ. ἔ. ὑγροῦ), ἀνακινεῖται τὸ μῖγμα μέχρι διαλύσεως τοῦ ἄλατος καὶ παραλαμβάνεται ἡ ἀνιλίνη 4—5 φορὰς δι' αἰθέρος (συνολικὸ ὄγκος τούτου τὸ 1/2 περίπου τοῦ ὄγκου τοῦ ὑγροῦ). Τὸ αἰθερικὸν διάλυμα διηθεῖται, ξηραίνεται διὰ τεμαχιδίων στερεοῦ KOH, ξεατμίζεται ὁ αἰθήρ καὶ ἡ ἀνιλίνη ὑποβάλλεται εἰς κλασματικὴν ἀπόσταξιν. Βαθμὸς ζέσεως 184°. Ἀπόδοσις 90—95 % τῆς θεωρητικῆς.



Σημ. Βιομηχανικῶς ἡ ἀναγωγή τοῦ νιτροβενζολίου ἐπιτελεῖται διὰ σιδήρου καὶ HCl:



ὅποτε ὁμῶς ἀπαιτεῖται πολὺ ὀλιγοτέρα τῆς θεωρητικῆς ποσότης ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος, καθόσον, διὰ καταλυτικῆς πιθανῶς ἐνεργείας τοῦ σχηματισθέντος σιδηροχλωριδίου, ἡ περαιτέρω ἀναγωγή ἐπιτελεῖται διὰ τοῦ σιδήρου καὶ τοῦ ὕδατος:



Ἡ κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην παρασκευὴ τῆς ἀνιλίνης ἐπιτελεῖται ὡς ἑξῆς:

Εἰς μῖγμα 200 γρ. κίνεως σιδήρου καὶ 400 κ. ἔ. ὕδατος, εὕρισκόμενον ἐντὸς σφαιρικῆς φιάλης 2 λίτρων, προστίθενται ἐν τῇ ἐσίμῃ ὀλίγον κατ' ὀλίγον 45 κ. ἔ. πυκνοῦ HCl, εἰδ. β. 1,17. Μετὰ τὴν παύσιν τῆς ἐκλύσεως ὑδρογόνου πωματίζεται ἡ φιάλη διὰ τρεῖς διατρήτου πώματος, δι' οὗ διέρχονται: θερμομέτρον, ἀναδευτήρ Witt καὶ συνδετήρ συνδεόμενος πρὸς κατακόρυφον ψυκτῆρα. Τίθεται εἰς λειτουργίαν ὁ ἀναδευτήρ καὶ προστίθενται ἐκ τοῦ ψυκτῆρος διὰ σταγονομετρικοῦ χωνίου ἐντὸς 1 1/2 — 2 ὥρων 123 γρ. νιτροβενζολίου.

μεθ' ὑδρατμῶν πτητικῆς ἐνώσεως μετὰ τοῦ ὕδατος. Ὄταν πρόκηται νὰ περατωθῇ ἡ ἀπόσταξις, πρῶτον διακόπτεται ἡ σύνδεσις τοῦ λέβητος μετὰ τῆς φιάλης καὶ εἶτα παύει ἡ διοχέτευσις τοῦ ἀτμοῦ. Ἡ θερμοκρασία, καθ' ἣν γίνεται ἡ ἀπόσταξις, εἶνε μικροτέρα τοῦ βαθμοῦ ζέσεως καὶ τοῦ εἰς χαμηλοτέραν θερμοκρασίαν ζέοντος ἐκ τῶν δύο συστατικῶν. Τοῦτο ἐξηγεῖται ὡς ἑξῆς: Εἶπομεν ὅτι ἀποστάζονται μεθ' ὑδρατμῶν ἐνώσεις μὴ μιγνυόμεναι μετὰ τοῦ ὕδατος· αἱ τάσεις συνεπῶς τῶν ἀτμῶν αὐτῶν διατηροῦνται αἱ αὐταί, ὡς ἐὰν ἐθερμαίνοντο τὰ ὑγρά ἀνεξαρτήτως ἀλλήλων. Ὑποθέσωμεν ὅτι ἡ συναποσταζομένη μετὰ τοῦ ὕδατος ἐνωσις ζέει εἰς θερμοκρασίαν ἀνωτέραν τῶν 100°. Ἐὰν τὸ ὕδωρ ἐθερμαίνετο καθ' ἑαυτό, θὰ ἀπέσταζεν ὑπὸ τὴν κανονικὴν βαρομετρικὴν πίεσιν τῶν 760 χιλιοστ. εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν 100°, ὅποτε ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν του θὰ ἐξισοῦτο πρὸς τὴν πίεσιν. Δεδομένου ὅτι ἤδη κατὰ τὴν μεθ' ὑδρατμῶν ἀπόσταξιν προστίθεται καὶ ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν τῆς συναποσταζομένης μετὰ τοῦ ὕδατος ἐνώσεως, ὁ βρασμὸς θὰ λάβῃ χώραν ὅταν τὸ ἄθροισμα τῶν μερικῶν τάσεων ἐξισωθῇ πρὸς τὴν ἀτμοσφαιρικὴν, ἤτοι κάτω τῶν 100°.

Ἡ θερμοκρασία δὲν πρέπει νὰ ὑπερβῇ τοὺς 50 — 60°. Ἐὰν συμβῇ τοῦτο, ψύχεται μετὰ προσοχῆς ἢ φιάλη (καλὸν ὅμως εἶνε νὰ κανονισθῇ ἡ ροὴ τοῦ νιτροβενζολίου καὶ ἡ ἀνάδευσις ὥστε νὰ μὴ ἀνυψωθῇ ἡ θερμοκρασία καὶ συνεπῶς ν' ἀποφευχθῇ ἡ ψύξις).

Μετὰ ταῦτα ἡ συσκευὴ θερμαίνεται ὡς ἔχει ἐπὶ ὑδρολούτρου εἰς 80° ἐπὶ 4 — 5 ὥρας.

Μετὰ τὸ πέρας τῆς ἀντιδράσεως μεταφέρεται τὸ μίγμα εἰς φιάλην 4 λίτρων καὶ προστίθεται πόλτος Ca(OH)_2 μέχρις ἀσθενοῦς ἀλκαλικῆς ἀντιδράσεως. Ἡ ἀποβληθεῖσα ἀνιλίνη ἀποσιάζεται μεθ' ὑδρατμῶν. Ἡ περαιτέρω κατεργασία γίνεται ὡς κατὰ τὴν ἀνωτέρω ἐκτεθειῶσαν μέθοδον.