

TADEUSZ URBĄŃSKI, ANTONI SEMEŃCZUK,
STANISŁAW GŁOZAK, FELIKS ŚWIERKOT

NITROWANIE UTLENIAJĄCE TOLUENU MIESZANINĄ KWASU AZOTOWEGO, SIARKOWEGO I BEZWODNIKA CHROMOWEGO

STRESZCZENIE

W artykule podano wyniki badań nad nitrowaniem toluenu oraz p-nitrotoluenu mieszaniną kwasu azotowego i siarkowego w obecności CrO_3 . Stwierdzono, że w wyniku tej reakcji otrzymuje się związki, które są produktami zarówno nitrowania jak i utleniania. Stopień znitrowania i utleniania oraz wydajność produktów zależy od specyficznych warunków, w jakich prowadzona jest reakcja.

* * *

Wstęp

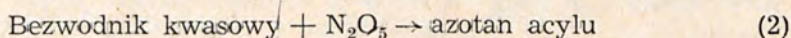
Znane było dotychczas nitrowanie utleniające, polegające na tym, że obok nitrowania zachodzi hydroksylowanie związku: powstają fenole, polinitrofenole oraz ich pochodne. Tą drogą Wolffenstein i Paar [1] otrzymali z benzenu 2,4-dwunitrofenol i kwas pikrynowy, z toluenu 2,4,6-trójnitro-m-krezol i kwas nitrohydroksybenzoesowy.

Mechanizm reakcji nitrowania utleniającego próbowało wyjaśnić już kilku autorów. Nie ulega wątpliwości, że w reakcjach nitrowania utleniającego w obecności azotanu rtęciowego tworzą się w pierwszym etapie związki organometaliczne (rtęcioorganiczne). W miejscu wiązania się związku aromatycznego z rtęcią następuje aktywacja, a oderwanie atomu rtęci połączone jest z hydroksylowaniem związku.

Prócz tych prac brak w literaturze innych danych na temat nitrowania w obecności środków utleniających. Jedyną pobieżną wzmiankę daje Schmeisser [2,3] z okazji opisu własności azotanów nieorganicznych acylów. Autor ten otrzymał związki nieorganiczne, charakteryzujące się ciekawymi własnościami chemicznymi. Działając na pięciotlenek azotu chlorkiem chromylu CrO_2Cl_2 otrzymał chlorek nitrylu NO_2Cl w postaci gazowej. Po utlenieniu pozostawiał on ciecz, zabarwioną na kolor brązowo-czerwony. Ciecz tę zidentyfikowano na podstawie analizy i ciężaru cząsteczkowego określonego w czterochlorku węgla. Okazało się, że jest to związek nieorganiczny, którego skład odpowiada wzorowi $\text{CrO}_2(\text{NO}_3)_2$ (azotan chromylu). Opisana przez Schmeissera reakcja zachodzi wg schematu: $\text{CrO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{CrO}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\text{Cl}$ [1].

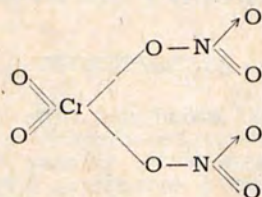
Azotan chromylu jest środkiem jednocześnie bardzo energicznie nitrującym jak i utleniającym, reaguje bardzo gwałtownie z wieloma związkami organicznymi, a użyty w stanie nierozcieńczonym może je

zapalić. Wspomniany autor podaje kilka metod otrzymywania związków tego typu, z których najprostszą jest metoda następująca:

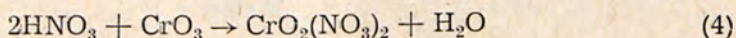


W tej metodzie azotan chromylu otrzymuje się przez zmieszanie stechiometrycznych ilości bezwodnika chromowego i pięciotlenku azotu. Reakcja zachodzi w temperaturze pokojowej wg schematu: $\text{CrO}_3 + \frac{1}{2} \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{CrO}_2(\text{NO}_3)_2$ (3).

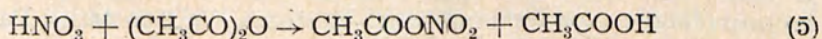
Otrzymuje się produkt nie wymagający oczyszczenia. Wzór strukturalny azotanu chromylu ma wg Schmeissera następującą postać:



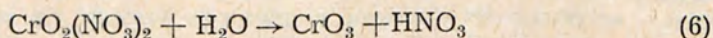
Zdaniem autora związek ten może powstawać również z kwasu azotowego i CrO_3 (reakcja 4):



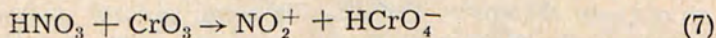
w analogii do zbadanej przez Cohena i Wibauta [4] reakcji:



Azotany acylów są wrażliwe na wilgoć. Pod wpływem wody ulegają hydrolizie w myśl reakcji:



Gdyby więc azotan chromylu powstający w reakcji (4) hydrolizował się pod wpływem wody utworzonej w czasie reakcji nitrowania, to obecność w środowisku reakcji środka odciągającego wodę przesunąłby reakcję (4) w prawo, czyli w kierunku tworzenia się azotanu chromylu. Takim środkiem wiążącym wodę może być w mieszaninie nitrującej kwas siarkowy. Prócz tego należy brać pod uwagę możliwość reakcji o następującym przebiegu:

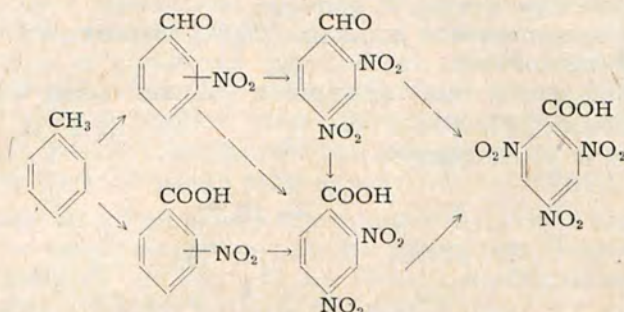


wg której bezwodnik chromowy działałby jako czynnik sprzyjający powstawaniu jonów nitroniowych.

Część teoretyczna

Celem pracy niniejszej było zbadanie możliwości przeprowadzenia reakcji nitrowania utleniającego toluenu za pomocą mieszaniny nitru-

jącej i bezwodnika chromowego, jako czynnika utleniającego. Spodziewano się, że reakcja przebiegałaby wg schematu:



Reakcja ta byłaby ciekawa z punktu widzenia teoretycznego, jak i ze względu na cenne produkty, które można byłoby otrzymać tą drogą. Z punktu widzenia teoretycznego wykazałaby możliwość przeprowadzenia dwóch reakcji jednostkowych równocześnie. Pod względem praktycznym, przy założeniu, że uzyska się dobrą wydajność reakcji, mogłyby powstać korzyści ekonomiczne wynikające z połączenia tych dwóch procesów jednostkowych.

W pracy starano się określić optymalne warunki reakcji przez zbadanie następujących czynników:

1. Wpływu wzajemnego stosunku stężeń substratów, a więc:
 - a) procentową zawartość kwasu azotowego w mieszaninie nitrującej, odpowiadającą maksymalnej wydajności produktów nitrowania utleniającego (określonej na podstawie prób zebranych w tabeli 1);
 - b) procentową zawartość kwasu siarkowego w mieszaninie nitrującej, przy której uzyskuje się najlepsze wyniki (tabela 2);
 - c) optymalną ilość bezwodnika chromowego (tabela 3);
 - d) optymalną zawartość wody w mieszaninie nitrującej (tabela 4).
2. Temperaturę reakcji (tabela 5).
3. Czasu reakcji (tabela 6).
4. Kolejność dozowanych substratów.

Z wyników eksperymentalnych niniejszej pracy można wnioskować, że teoretyczne założenie przeprowadzenia reakcji nitrowania utleniającego toluenu mieszaniną kwasu azotowego, siarkowego i bezwodnika chromowego okazało się słuszne. Uzyskano bowiem z toluenu: kwas *p*-nitrobenzoesowy i aldehyd 2,4-dwunitrobenzoesowy, z *p*-nitrotoluenu: kwas 2,4-dwunitrobenzoesowy i aldehyd 2,4-dwunitrobenzoesowy. Obok nitrowania pierścienia aromatycznego, zachodzi więc jednocześnie proces utleniania grupy metylowej do grupy aldehydowej lub karboksylowej. Optymalny skład mieszaniny nitrującej do otrzymania kwasu *p*-nitrobenzoesowego wynosi (patrz tabela 4, Nr próby 3):

HNO ₃	— 15,2%
N ₂ SO ₄	— 67,6%
H ₂ O	— 17,2%

Optymalna ilość CrO_3 użytego w reakcji stanowi 200% nadmiaru w stosunku do ilości stechiometrycznie niezbędnej. Optymalna temperatura 25°C. Optymalny czas reakcji 2 godziny.

Przy tych parametrach uzyskano 20,8% wydajności teoretycznej kwasu p-nitrobenzoesowego.

Optymalne warunki otrzymywania z toluenu aldehydu 2,4-dwunitrobenzoesowego są następujące:

— skład mieszaniny nitrującej:

HNO_3	— 13,3%
H_2SO_4	— 82,3%
H_2O	— 4,4%

— ilość użytego CrO_3 w reakcji stanowi 50% nadmiaru w stosunku do ilości stechiometrycznej;

— temperatura reakcji 25°C;

— czas reakcji 2 godz.

Wydajność aldehydu 2,4-dwunitrobenzoesowego uzyskanego w tych warunkach wynosi 30,5% wydajności teoretycznej.

W następnym etapie nitrowano p-nitrotoluen mieszaniną kwasu azotowego, siarkowego i bezwodnika chromowego. Ustalono najkorzystniejsze warunki, przy których otrzymuje się kwas 2,4-dwunitrobenzoesowy z wydajnością 60,0% wyd. teoretycznej. Warunki reakcji, przy których uzyskano ten wynik są następujące:

Skład mieszaniny nitrującej:

HNO_3	— 22,0%
H_2SO_4	— 68,0%
H_2O	— 10,0%

— temperatura reakcji 50°C;

— czas reakcji 2 godz.;

— ilość użytego do reakcji CrO_3 wynosi 200% nadmiaru w stosunku do teoretycznie potrzebnej ilości.

W produktach gazowych reakcji wykryto dwutlenek węgla, który przepuszczony przez roztwór wodorotlenku baru, powodował jego zmętnienie. Poza tym w kwasach ponitracyjnych stwierdzono obecność kwasu szczawiowego.

Stosunkowo niska wydajność reakcji nitrowania utleniającego toluenu tłumaczy się daleko posuniętym utlenianiem produktów.

Część doświadczalna

Przy prowadzeniu reakcji nitrowania utleniającego toluenu za pomocą kwasu azotowego, siarkowego i bezwodnika chromowego próbowano stosować następujące metody postępowania:

1. Do mieszaniny kwasów starano się wkraplać toluen. Metoda ta okazała się jednak bardzo niebezpieczna i trudna do prowadzenia, gdyż w czasie wkraplania toluenu reakcja była bardzo gwałtowna. Temperatura podnosiła się szybko mimo energicznego chłodzenia. Ciecz pieniała się, a w niektórych przypadkach nawet zapalała się. Reakcję próbowano prowadzić w niskich temperaturach (-10°). Początkowo proces przebiegał bardzo wolno i łagodnie. Z chwilą dodania jednak następnych porcji toluenu reakcja zachodziła gwałtownie, z silnym pienieniem i wyrzuceniem masy reakcyjnej na zewnątrz reaktora.
2. Metoda jednoczesnego wkraplania mieszaniny kwasu azotowego i siarkowego z rozpuszczonym w nich bezwodnikiem chromowym jest nie do zrealizowania ze względu na słabą rozpuszczalność bezwodnika chromowego w kwasie siarkowym i azotowym.
3. Najdogodniejsza i najbardziej bezpieczna okazała się metoda następująca: do toluenu wkrapla się mieszaninę kwasu azotowego i siarkowego oraz oddzielnie wprowadza bezwodnik chromowy.

Szczegółowy tok postępowania wg metody (3) był następujący: określoną ilość mieszaniny nitrującej, składającej się z kwasu azotowego i siarkowego wkraplano bardzo powoli (energicznie mieszając mieszadłem mechanicznym) do toluenu. Dozowano jednocześnie małymi porcjami bezwodnik chromowy. Reakcja przebiegała z wydzielaniem dużych ilości ciepła (ciepło reakcji nitrowania, reakcji utleniania i rozcieńczania kwasu siarkowego wodą). W celu utrzymania właściwej temperatury stosowano chłodzenie mieszaniną lodu z wodą.

Pierwsze porcje dodanego bezwodnika chromowego zabarwiały mieszaninę reakcyjną na kolor czerwono-wiśniowy. W czasie reakcji barwa ta przechodziła przez brunatną, aż do zielonej. Zakończenie dodawania bezwodnika chromowego powinno nastąpić z chwilą zakończenia dozowania mieszaniny nitrującej. Po zakończeniu reakcji, otrzymaną gęstą masę rozcieńczano zimną wodą (około 15-krotna objętość masy reakcyjnej). Osad odsączano i przemywano zimną wodą, aż do uzyskania bezbarwnego przesączu. Otrzymany produkt oczyszczano, rozdzielano i identyfikowano.

Wyniki prób zebrano w tabelach 1 ÷ 6.

W dalszej części nitrowano toluen wg uprzednio wspomnianej metody (1), stosując mieszaninę kwasów składającą się z H_2SO_4 o $d = 1,84$ i HNO_3 o $d = 1,51$.

Postępowano w następujący sposób. Mieszaninę nitrującą sporządzono dodając uprzednio do kwasu siarkowego drobno sproszkowanego CrO_3 . Ponieważ CrO_3 jest częściowo rozpuszczalny w kwasie siarkowym, mieszanina zabarwiła się na kolor brunatno-czerwony. Przez mieszanie mechaniczne powoduje się utworzenie zawiesiny CrO_3 w H_2SO_4 .

Po dokładnym wymieszaniu dodawano kwas azotowy. Do tak sporządzonej mieszaniny wkraplano toluen. Temperaturę reakcji regulowano szybkością dozowania toluenu oraz drogą chłodzenia reaktora mieszaniną wody i lodu. Czas wkraplania w poszczególnych próbach wahał się od 30 do 45 min. Mieszaninę reakcyjną następnie wygrzewano w określonej temperaturze i po rozcieńczeniu wodą osad odsączono, przemyto, oczyszczono i identyfikowano. Wyniki i warunki reakcji zebrano w tabeli 7.

Tabela 3

Wpływ ilości CrO_3 użytego w reakcji

L. p.	HNO_3 $d = 1,41$ w g	CrO_3 w g	H_2SO_4 $d = 1,84$ w g	Toluen w g	Tempe- ratura reakcji w $^{\circ}\text{C}$	Czas reakcji w godz.	Zidentyfikowane produkty					
							kwas <i>p</i> -nitrobenzoesowy		aldehyd 2,4-dwunitrobenzoesowy		o-nitrotoluen	
							wydajność w g	t. t. w $^{\circ}\text{C}$	wydajność w g	t. t. w $^{\circ}\text{C}$	wydajność w g	t. wrz. w $^{\circ}\text{C}$
1	30	21,6	90	10	25	2	0,91	4,8	239—240	0,95	6,0	221
2	30	31,8	90	10	25	2	1,23	6,9	239—240	1,0	2,9	222
3	30	37,8	90	10	25	2	1,60	8,9	240—241	1,3	brak	—
4	30	43,2	90	10	25	2	2,80	14,9	240—241	1,0	brak	—

Tabela 4

Wpływ zawartości wody w mieszaninie nitrującej

L. p.	HNO ₃ <i>d</i> = 1,41 w g	CrO ₃ w g	H ₂ SO ₄ <i>d</i> = 1,84 w g	H ₂ O w ml	Toluen w g	Tempe- ratura reakcji w °C	Czas reakcji w godz.	Zidentyfikowane produkty					
								kwas <i>p</i> -nitrobenzoesowy			aldehyd 2,4-dwunitro- benzoesowy		
								wydajność		t. t. w °C	wydajność w g	t. t. w °C	
								w g	w %				
1	30*)	43,2	90	0,0	10	25	2	—	—	4,2	69—70		
2	30	43,2	90	0,0	10	25	2	2,8	14,9	1,0	69—70		
3	30	43,2	90	8,0	10	25	2	3,9	20,8	brak	—		
4	30	43,2	90	10,0	10	25	2	2,55	13,55	brak	—		
5	30	43,2	90	15,0	10	25	2	2,00	10,7	brak	—		

*) kwas azotowy o c. utł. = 1,51

Wpływ temperatury reakcji

Lp.	HNO ₃ <i>d</i> = 1,41 w g	CrO ₃ w g	H ₂ SO ₄ <i>d</i> = 1,84 w g	Toluen w g	Temperatura reakcji w °C	Czas reakcji w godz.	Zidentyfikowane produkty			
							kwasy <i>p</i> -nitrobenzoesowy	t. t. w °C	wydajność w g	t. t. w °C
							w g	w %	w g	w %
1	30	43,2	90	10	0	2	1,08	6,75	0,55	71
2	30	43,2	90	10	25	2	2,80	14,9	1,0	70
3	30	43,2	90	10	35	2	0,95	5,0	1,3	70
4	30	43,2	90	10	50	2	0,48	2,5	1,55	71

Wpływ czasu reakcji

Lp.	HNO ₃ <i>d</i> = 1,41 w g	CrO ₃ w g	H ₂ SO ₄ <i>d</i> = 1,84 w g	Toluen w g	Temperatura reakcji w °C	Czas reakcji w godz.	Zidentyfikowane produkty			
							kwasy <i>p</i> -nitrobenzoesowy	t. t. w °C	wydajność w g	t. t. w °C
							w g	w %	w g	w %
1	30	43,2	90	10	25	1,0	0,66	3,46	5,3	71
2	30	43,2	90	10	25	1,5	0,81	4,30	4,1	70
3	30	43,2	90	10	25	2,0	2,81	14,92	0,73	70
4	30	43,2	90	10	25	4,0	0,7	3,73	5,0	71

Tabela 7

Wpływ ilości użytego bezwodnika chromowego

L. p.	HNO ₃ <i>d</i> = 1,51 w g	CrO ₃ w g	H ₂ SO ₄ <i>d</i> = 1,84 w g	Toluen w g	Temperatura reakcji w °C	Czas reakcji w godz.	Aldehyd 2,4-dwunitrobenzoesowy		
							wydajność		t. t. w °C
							w g	w %	
1	25	16,2	150	10	25	2	6,02	28,25	69—70
2	25	21,7	150	10	25	2	6,50	30,50	70—71
3	25	32,6	150	10	25	2	6,00	28,20	69—71
4	25	43,4	150	10	25	2	smoła	—	—

Próby nitrowania utleniającego *p*-nitrotoluenu mieszaniną kwasu azotowego, siarkowego i bezwodnika chromowego

Próby te miały na celu potwierdzić identyfikację produktów z poprzednich doświadczeń oraz zbadać możliwość przeprowadzenia reakcji nitrowania utleniającego pochodnych nitrowych toluenu. Tok postępowania polega na tym, że do mieszaniny nitrującej wprowadzono drobno sproszkowany *p*-nitrotoluen oraz równocześnie drobno sproszkowany CrO₃. Warunki i wyniki reakcji zestawiono w tabeli 8.

Tabela 8

Wpływ temperatury reakcji

L. p.	HNO ₃ <i>d</i> = 1,51 w g	H ₂ SO ₄ <i>d</i> = 1,84 w g	CrO ₃ w g	H ₂ O w g	<i>p</i> -nitro toluen w g	Tempe- ratura reakcji w °C	Czas reakcji w godz.	Zidentyfikowane produkty				
								kwas 2,4-dwunitro- benzoesowy	t. t. w °C	aldehyd 2,4-dwunitro- benzoesowy		
										wydajność		t. t. w °C
										w g	w %	
1	30	90	43,2	8	14,9	25	2	7,28	181	4,26	20,1	71
2	30	90	43,2	8	14,9	50	2	14,88	181	ślady	—	70
3	30	90	43,2	8	14,9	70	2	11,8	182	2,14	10,2	71

Rozdzielanie składników zawartych w produktach reakcji

Otrzymaną mieszaninę produktów reakcji nitrowania utleniającego rozdzielono na indywidualne chemiczne. Następnie oznaczono ich własności chemiczne i fizyczne. Jako kryterium czystości przyjęto dla poszczególnych związków temperatury topnienia, a dla ciał ciekłych temperaturę wrzenia i współczynnik refrakcji.

Sposób rozdzielania poszczególnych izomerów był następujący:

Otrzymany osad z nitrowania utleniającego rozpuszczono w eterze etylowym, przy czym w żadnej z wykonanych prób nie stwierdzono produktów nierozpuszczalnych w eterze. W celu wyizolowania z mieszaniny związków kwasów nitrobenzoesowych, eterowy roztwór ekstrahowano 10% roztworem węgla sodu (Na_2CO_3). W rozdzielaczu powstały dwie warstwy — górna eterowa i dolna sodowa. Ta ostatnia zawiera rozpuszczone sole sodowe kwasów nitrobenzoesowych. Po rozdzieleniu obu warstw przystąpiono do ich analizy.

Warstwa wodna, alkaliczna (sodowa)

W celu otrzymania kwasów nitrobenzoesowych otrzymany ekstrakt alkaliczny zakwaszono rozcieńczonym kwasem siarkowym wobec papierka lakmusowego. W okolicy punktu zobojętnienia zaczynają wypadać kryształy kwasów nitrobenzoesowych. Kryształy przesączono, wymyto, wysuszono i badano ich temperaturę topnienia. Jeżeli temperatura topnienia zawarta była w szerokich granicach temperatur, to otrzymany kwas przekrystalizowywano z wody.

Warstwa eterowa

Po oddzieleniu kwasów, warstwę eterową suszono bezwodnym siarczanem sodowym. Następnie eter oddestylowano. Pozostałość krystalizowano z alkoholu, suszono i badano temperaturę topnienia nitrowych pochodnych benzaldehydu. Otrzymano następujące produkty:

1. Kwas *p*-nitrobenzoesowy (z warstwy wodnej alkalicznej).

Kwas *p*-nitrobenzoesowy zidentyfikowano na podstawie temperatury topnienia mieszaniny substancji ze wzorcową próbką kwasu *p*-nitrobenzoesowego.

Temp. topn. kwasu *p*-nitrobenzoesowego wynosi $240 \div 242^\circ$.

T.t. związku badanego $239 \div 242^\circ$, t.t. mieszaniny $240 \div 241^\circ$.

2. Aldehyd 2,4-dwunitrobenzoesowy

Aldehyd 2,4-dwunitrobenzoesowy wydzielono z warstwy eterowej. Po przekrystalizowaniu z alkoholu t.t. związku wynosiła $69 \div 71^\circ\text{C}$.

Według danych w literaturze (tablice temperatur topnienia) może to być: 2,4-dwunitrotoluen, lub mieszanina 2,4-dwunitrotoluenu z innymi związkami, albo aldehyd 2,4-dwunitrobenzoesowy. Związek ten zidentyfikowano jako aldehyd 2,4-dwunitrobenzoesowy na podstawie niżej opisanych reakcji.

Acetonowy roztwór badanego związku z 10% KOH daje zabarwienie błękitne. Wskazuje to, że jest to związek dwunitrowy. Badany związek posiada własności redukujące, a mianowicie:

- redukuje amoniakalny roztwór tlenku srebra do metalicznego srebra;
- szybko odbarwia roztwór KMnO_4 ;
- zabarwia odbarwiony roztwór fuksyny na kolor fioletowy.

Potwierdzeniem wyników identyfikacji jest otrzymanie pochodnej 2,4-dwunitrofenylohydrazonu. 2,4-dwunitrofenylohydrazon aldehydu 2,4-dwunitrobenzoesowego posiada t.t. — $207 \div 209^\circ\text{C}$. Metoda otrzymania: około 5g 2,4-dwunitrofenylohydrazyny rozpuszczono w 150 ml alkoholu etylowego. Do roztworu dodano 2 g badanego aldehydu. Mieszaninę ogrzewano w ciągu 1 godz. pod chłodnicą zwrotną. Następnie po ochłodzeniu wypadły kryształy 2,4-dwunitrofenylohydrazonu koloru pomarańczowego o t.t. $207 \div 209^\circ\text{C}$, identyczne z 2,4-dwunitrofenylohydrazonom wzorcowej substancji.

3. Kwas 2,4-dwunitrobenzoesowy

Kwas 2,4-dwunitrobenzoesowy zidentyfikowano na podstawie rozpuszczalności w węglanie sodowym oraz przez zbadanie temperatury topnienia mieszaniny ze wzorcową substancją. Temp. topn. tego związku wynosiła $182 \div 183^\circ\text{C}$. Próbką zalana roztworem NaHCO_3 wydzielala dwutlenek węgla. Substancja daje barwną reakcję Janowskiego.

LITERATURA:

- [1] R. Wölffenstein, W. Paar — Ber., 46, 589 (1913).
- [2] M. Schmeisser, D. Lutzow — Angew. Chem., 66, 230 (1954).
- [3] M. Schmeisser — Angew. Chem., 67, 493, (1955).
- [4] F. H. Cohen, J. P. Wibaut — Rec. Trav. Chim., 64, 409. (1935).

Краткое содержание

В статье описаны результаты исследований по нитрированию толуола и *p*-нитротолуола смесью азотной и серной кислоты при наличии CrO_3 . Доказано, что в результате этой реакции получают соединения, которые являются продуктами как нитрирования, так и окисления. Степень нитрации и окисления, а также выход продуктов зависит от условий, в которых проходит реакция.

Summary

Results of investigations on nitration of toluene and *p*-nitrotoluene with mixture of nitric and sulphuric acid in presence of CrO_3 have been shown in this paper. It has been stated, that compounds, which are products both of nitration and oxidation, are obtained as result of this reaction.

Degree of nitration and oxidation as well as yield of products depend on specific conditions in which reaction is held.