

# VEGYTANI LAPOK.

III. kötet.

1885.

5—6. szám.

(ELSŐ SZOROZAT 28. 29. SZÁMA.)

SZERKESZTI ÉS KIADJA: FÁBINYI RUDOLF.

---

*Megjelenik Julius és Augustus kivételével minden hóban.*

Előfizetési ára egy évfolyamra 4 frt.

Mindennemű küldemények a „Vegyteni Lapok“ szerkesztőségéhez (Kolozsvárt tud. egyetemi vegyteni intézet) czimzendők.

---

## A) EREDETI KÖZLEMÉNYEK.

KOCH FERENCZ. Tanúlmányok zsírsorozatbeli Diazovegyületekről.

### Bevezetés.

Mióta Piria<sup>1)</sup> 1848-ban Asparaginból Almasavat és mindjárt kevés utána (1848) Strecker<sup>2)</sup> Glycollból Glycolsavat, Hippursavból Benzoylglycolsavat, Leucinből Leucinsavat állított elő, a zsírsorozatbeli Amidosavak számtalanszor lettek Légenyessav iránti viselkedésükre nézve tanúlmányozva és pedig különösen azon nevezetes fölfedezés óta, melyet P. Gries<sup>3)</sup> a hatvanas évek elején tett az aromatikussorozat Diazovegyületeinek előállításával. Ő előtte is már rég sokan tanúlmányozták a Légenyessav behatását az aromatikussorozat amidovegyületeire, de Légenyben gazdagabb vegyülethez egyik sem jutott. Hunt<sup>4)</sup> már 1849-ben észlelte, hogy a Légenyessav behatásánál Anilinra Phenol képződik. Gerland<sup>5)</sup> pedig 1853-ban hasonló körülmények között az Amidobenzoesavból Oxybenzoésavat nyert. Mindkét esetben a kísérletek úgy lettek kivive, hogy a reakciónak csak végterményét, jelen esetben tehát a Phenolt, illetőleg az Oxybenzoésavat ismerhették föl, a közbülső termény pedig, a Diazovegy, kikerülte figyelmüket.

Alig, hogy P. Gries nevezetes fölfedezésével fellépett, azonnal megindultak újabb vizsgálatok is, a zsírsorozatbeli amidovegyeknek átalakítására diazovegyületekké. A kísérletek azonban mindig meddők maradtak, a mennyiben nem nyertek Légenyben gazdagabb vegyületet, hanem teljesen Légenymenteseket.

---

<sup>1)</sup> Ann. d. Ch. u. Ph. LXVIII. 343.

<sup>2)</sup> " " " " " " 47.

<sup>3)</sup> " " " " " " CXIII. 202. CXVII. 1. CXXI. 257. CXXXVII. 39.

<sup>4)</sup> " " " " " " LXXVI. 285.

<sup>5)</sup> " " " " " " LXXXVI. 143.

Sikerült azonban más a Gries által követett eljárástól különböző úton két testet előállítani, a melyek közül az első, a Diazobenzolhoz hasonló összetételű Diazoaethoxan  $C_2H_5O-N=N-OC_2H_5$ . E vegyületet 1878-ban Zorn<sup>1)</sup> fedezte föl. Ő ezt úgy nyerte, hogy Jódæthylt összehozott Nitrosylezüsttel ( $AgNO$ ). Miután a reakció igen heves, csak 5–5 gr.  $AgNO$ -al tehető a kísérlet és e mennyiség is homokkal lesz még keverve; a Jódæthyl pedig abs. Alkohollal hígítva. A nyert vegyület szeinte víznél könnyebb olaj, mely hevítés, erős rázás vagy ütésnél a legnagyobb erőlyel explodál. Víz, Sósav, Nátronlúg nem oldja, Aetherben azonban oldható. Alkoh. Kali nem hat reá. Őn és jégezetet redukálja, képződvén Légeny és Alkohol. Vízzel hevítve bomlást szenved.

A második idetartozó vegyület az 1879-ben Emil Fischer<sup>2)</sup> által felfedezett Diazoaethansulfonsavkaliumsója  $C_2H_5-N=N-SO_3K$ . Ő ezen vegyülethez úgy jutott, hogy a szintén általa fölfedezett Aethylhydrazinsulfonsavkaliumsóját conc. vizes oldatban sárga Higanxyoxyddal hozta össze. E vegyületet, mint könnyen oldódó testet írja le, mely Alkohol által a vizes oldatból finom lemezekben vagy tűkben csapódik le. Hevítve erősen elpuffan. Savakkal hevítve, Légenyt és Kénessavat fejleszt. Zn por és jégezet símán redukálja Aethylhydrazinsulfonsavává.

Végül ide sorolhatók még a Viktor Meyer<sup>3)</sup> által 1878-ban fölfedezett és úgynevezett kevert Azovegyületek, a melyek a leirandó zsírsorozatbeli Azovegyületekhez annyiban hasonlítanak, hogy bennük a Diazo csoport  $N=N$  egyrésztől egy benzolmaggal függ ugyan össze, de másrésztől egy zsírsorozatbeli Szénköny egyik szénatomjával van kapcsolatban.

Dr. Theodor Curtius<sup>4)</sup> a müncheni egyetemi vegytani intézet laboratoriumában az 1883-ik év ősze óta szerencsével dolgozott ez irányban és a vizsgálatoknak egy sorozatában bebizonyította, hogy Légenyessav behatásánál a zsírsorozatbeli Amidosavak aetherjeire, ezekben szintén 2 atom Köny helyettesítve lesz Légeny által és oly vegyületsorozatot nyert, melyek az aromatikus Diazovegyületekhez sorakoznak.

Hogy miért nem jutottak Curtius elődei hasonló eredményekre, az könnyen kimagyarázható. A zsírsorozatbeli Diazovegyületek ugyanis szabad savak alakjában nem bírnak létképességgel és így a szabad Amidosavak Légenyessavval való kezelésénél nem is léphetnek föl; már pedig a régiebb vegyészek mindig a szabad Amidosavakat használták a reakcióhoz. Curtius jutott azon szerencsés gondolatra, hogy az Amidosavak aetherjeit hozza össze Légenyessavval és így valóban a létképességgel bíró Diazosav-aetherekhez jutott. Kimutatta továbbá azt is, hogy az Alkylcsoporton kívül az Amidocsoport is létképessé teszi a zsírsorozatbeli Diazovegyületeket.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Ch. G. 11. 1600 l.

<sup>2)</sup> Ann. d. Ch. u. Ph. 199. 281 l.

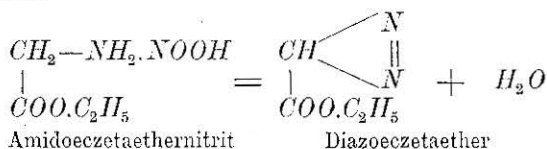
<sup>3)</sup> " " " 214. 328 l.

<sup>4)</sup> Berichte d. d. Ch. Ges. XVI. 753. XVI. 2230. XVII. 953. XVIII. 1283.

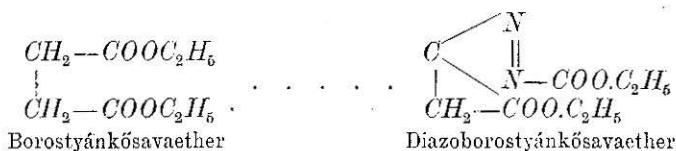
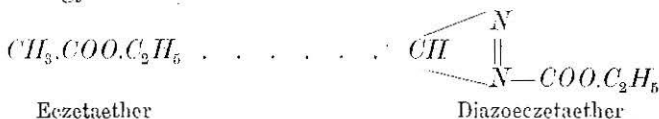
Curtius eredményei — vonatkozva a Légenyessav behatására zsírsorozatbeli Amidosavakra — röviden következőben foglalhatók össze:

1. Ha egy Nitrit behat valamely zsírsorozatbeli Amidosavaether Chlórhydrátjára először is a megfelelő Amidosavaether Légenyessavassója képződik. Ez aztán vagy rögtön, vagy valamely vízelvonó test ( $H_2SO_4$ ) közvetítésével két töm. víz elvesztése által átmegy a megfelelő Zsírsvaether diazovegyületébe.

Igy például:



2. A zsírsorozatbeli Diazovegyületek jellemczve vannak a két vegyértékű, ugynevezett Diazocsoport  $\left[ \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \parallel \\ \text{C} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \parallel \\ \text{N} \end{array} \right]$  által és úgy foghatók föl, mint aetherifikált zsírsavak, a melyekben egy Methyl- vagy Methylencsoport két Könenyatómja két, egymással kettősen kapcsolt Légenyatóm által van helyettesítve. Így:



Curtius, miután előleges vizsgálatok által meggyőződött, hogy valamennyi könnyen hozzáférhető zsírsorozatbeli Amidosav átalakítva Aetherchlorhydrátta, Légenyessavval hasonló módon reagál, e reactió tüzetesebb tanulmányozására a Diazoecezetaether származékaival foglalkozott behatóan. Ő ezt átalakította a pompásan jegecedő Diazoezetamidá<sup>1)</sup> és az aromatikus Azovegyületekhez valószínűleg analog összetételű Pseudodiazoezetamidá, ezekből pedig a Légeny részleges eliminációja által az Azinborostyánkősvat<sup>2)</sup>, mely egy igen sajátos vegyületsorozat representánsát képezi.

Érdekléssel bírt tehát a zsírsorozat egy második Amidosavának Légenyessav iránti viselkedését behatóan tanulmányozni, mert csak így vált

<sup>1)</sup> Berichte d. d. Ch. G. 18. 1283.

<sup>2)</sup> " " " " " 18. 1303.

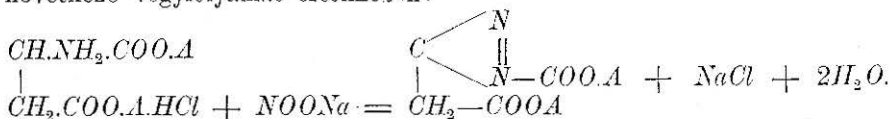
lehetséggé, hogy a Curtius által a Diazoeczetaether és egyáltalában a zsírsorozatbeli Diazovegyületek constitutiójára fölvelt nézetek megerősítést nyerjenek.

Miután az Asparaginsav, ellentétben a többi igen nehezen hozzáférhető Amidosavakhoz, aránylag igen könnyen és olcsón szerezhető be nagyobb mennyiségben, Curtius felszólítására és Dr. Baeyer Adolf tanár úr buzdítására én az 1885-ik év január havában a müncheni vegytani intézet laboratoriumában hozzáfogtam a Diazoborostyánkősav származékainak behatóbb tanulmányozásához, miután Curtius csakis előlegesen és futólagosan tett egy néhány kísérletet e testtel, melyekről egy előleges jelentésben már értekeztem.<sup>1)</sup>

Az 1885-ik év július végeig elért eredményeimet a következőkben foglalom össze.

### I. Theoretikus és általános rész.

Légenyessavsó behatásánál egy kétszeresen alkylozott Asparaginsav-aether Chlorhydrátjára előáll a Diazoborostyánkősav megfelelő aetherje, a következő vegyfolyamat értelmében:



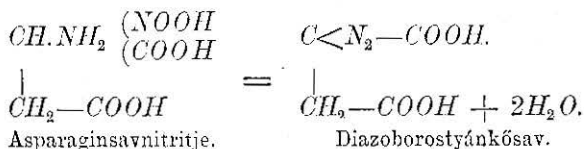
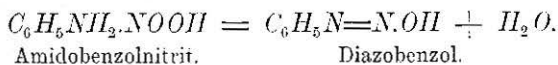
Azon az úton, a melyen Curtius a tiszta Diazoeczetaetherhez jutott, mindeddig nem sikerült nekem magát a Diazoborostyánkősavat tiszta állapotban nyernem. Egy, az elemzéshez igen alkalmas, szép praeparatumhoz azonban úgy jutottam, hogy a nyers Diazoborostyánkősavaethert vizes Ammoniakkal csőbe zárva, a téli hidegben magára hagytam. E műtétnél eddig oly testeket nyertem, melyeknél csak egy Oxaethyl- vagy Oxymaethyl-csoport lett egy Amidcsoport által helyettesítve. Az előállott vegyületek a Diazosuccinaminsav aetherjei. E vegyületek meglepő szépen egyesítik a tanulmányozásra megkívánt tulajdonságokat. Meglehetősen nehezen oldódnak és feltűnő szépséggel jegecednek. Az elemzések az előre várt összetételhez  $C_4H_4N_2O_3.A$ . vezettek, a miből következtethettem, hogy a Diazoborostyánkősavaethereknek valóban  $C_4H_2N_2O_4A_2$  empirikus képlet felel meg. Ez által világos bizonyítékát adtam annak a feltevésnek, hogy a Diazoborostyánkősav, illetőleg Diazosuccinaminsav valóban az Asparaginsav nitritjéből két tömecs víz lehasítása által keletkezett, és hogy ama föltevés, hogy e vegyületek talán analog constitutióval bírnának, mint az aromatikusan Diazovegyületek, melyek tudvalevőleg 1 tömecs vízzel többet tartalmaznak

<sup>1)</sup> Berichte d. d. Ch. Ges. XVII. 95 l.

<sup>2)</sup> " " " " " XVIII. 1283 l.

( $C_6H_5N=N.OH$ . hyp.) és ennél fogva a zsírsorozatbeli Diazovegyek is hasonló összetétellel bírnának, mint helyt nem álló, elvetendő. A zsírsorozatbeli Diazovegyületeknek tehát az aromatikusan Diazovegyületekétől különböző constitutió tulajdonítandó.

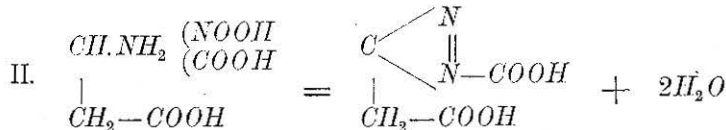
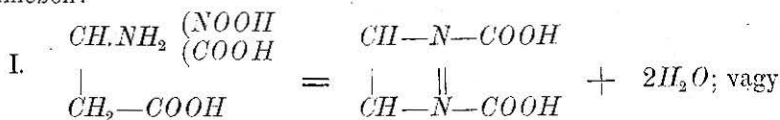
A Diazobenzolt (hogy e helyen csak egy példát említsek) a Légenyes-savas-anilinból 1 tömecs víznek kilépése által keletkezettnek kell gondolnunk, ellenben a Diazoborostyánkósav, valamint a Diazoecetsav a megfelelő Amidosavaetherék nitritjeiből két tömecs víz kilépése által keletkezetteknek veendő.



Curtius a Diazoecetaether constitutiójából azt következteti, hogy a zsírsorozatbeli Diazovegyületekre általában az a jellemző, hogy mindkét Légenyatómot egy és ugyanazon Szénenyatómhoz kötve bírják, az úgyne-

vezett Diazocsoport  $\left[ C \begin{array}{l} \diagup N \\ \parallel \\ \diagdown N \end{array} \right]$  alakjában.

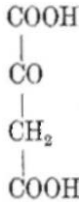
A Diazosuccinaminsav-, illetőleg a Diazoborostyánkósavra vonatkozólag fölvehettem a constitutió kifejezésére két képletet. Ugyanis az Amidosavaetherék nitritjeiből a vízlehasítás történhetik a következő két egyenlet értelmében:



E fontos kérdés megoldására két utat követhettem. Először is tanulmányoztam a Jód behatását a Diazosuccinaminsavaetherre. Ha ugyanis az utóbbi test aetheres oldatban összehozatik Jóddal, akkor hasonlóan, a mint Diazoecetsavból Dijódecetsav, itt is a Diazosuccinaminsavaetherből a Diazolégény teljes kihajtása mellett Dijódsuccinaminsavaether képződik. Az

igly nyert vegyületet, melyre az elemzések  $\begin{array}{l} CJ_2.CO.NH_2 \\ | \\ CH_2.COOA \end{array}$  összetételhez vezet-

tek, úgy kell felfognom, mint az assymetrikus Dijódborostyánkősav egy derivátumát. Miután azonban a symetrikus Dijódborostyánkősav, melynek összes tulajdonságaiban különböznie kell a Diazovegyből előállított Dijóderivatúmtól, még nem ismeretes, azért összehasonlítást nem is lehetett tennem. Szándékom azonban később e két vegyülettel behatóan foglalkozni, főleg miután az általam nyert assymetrikus Dijódborostyánkősavnak e derivátuma az által nyer különös figyelmet, hogy belőle Ezüstéleggel való

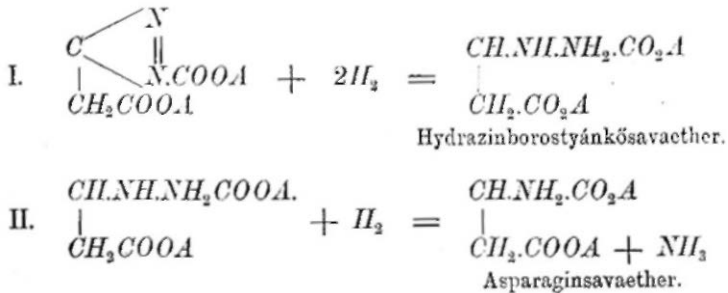


kezeléssel valószínűleg egy összetételű Ketónsavhoz fogok juthatni.

A második út, mely a Diazosuccinaminsav, illetőleg a Diazoborostyánkősav constitutiójának felismeréséhez vezet, a reductióban áll.

Ha föl vesszük azt, hogy a Diazoborostyánkősav a II. alatti képlettel bír, akkor ennek a reductiónál adnia kell a Borostyánkősav Hydrazin vegyét, vagy tovább menő reductiónál annak componenseit, Ammoniakot és Asparaginsavat. Ha pedig a Diazoborostyánkősav a két Légenyatómot két külön Széneyatómon bírja (I.), úgy a reductiónál vagy egy Diimido, vagy további reductiónál egy Diamidoborostyánkősavnak, vagy végre még erősebb reductiónál a tömeceknél ketté hasítása által két tömecs Glycocollnak kellene képződnie.

A nagy gonddal eszközölt kísérletek az első fölvétel mellett szöletak. Diazoborostyánkősavaether Zinkpor és jégezettetl aetheros óldathban redukálva, egy terményt ad, mely a Fehling-féle óldatot már gyenge melegítésnél redukálja, úgy viselkedik tehát, mint egy Hydrazin, ez azonban igen gyorsan bomlik Ammoniak és Asparaginsavra.



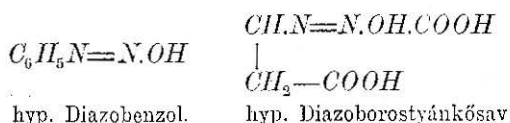
Ugy látszik tehát, hogy a Borostyánkősav Hydrazinvegye époly kevéssé állandó, mint az Eczetsavé.

Be lett tehát e reductió által bizonyítva, hogy a Diazoborostyánkősavban mindkét Légenyatóm egy és ugyanazon Széneyatómon függ. A Di-

jódszubsztitúciós termény pedig ennek következtében a legnagyobb valószínűséggel az asszimmetrikus Dijódborostyánkősav egy derivátuma és ez okból különös érdekléssel bír.

Említett két úton tehát sikerült bebizonyítanom, hogy a Diazoborostyánkősav constitúcióját teljesen megfelel a Diazoecetsav constitúciójának. Joggal föltehető ennél fogva, hogy a zsírsorozatbeli Diazoegyületek valamennyi tagjára jellemző az egy és ugyanazon Szénatómon függő Diazo csoport.

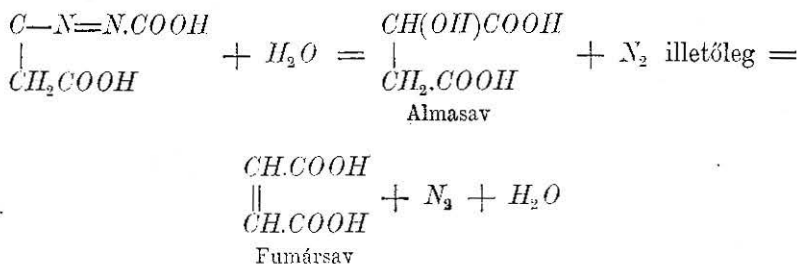
Oly vegyület tehát, mely a Diazobenzolhoz hasonló constitúcióval bírjon, melyben tehát a kettős Légenyatóm csak egy affinitással függjön egy Szénatómon, az elmondottak után Légenyessavnak zsírsorozatbeli Amidosavakra való behatásánál e szerint nem képződik.

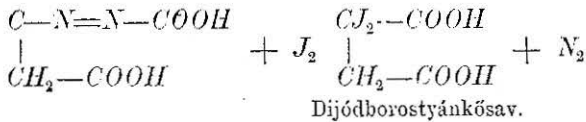


A zsírsorozatbeli e fajtájú vegyületek közül e tekintetben teljesen egyedül áll a bevezetésben említett és Emil Fischer által felfedezett Diazoaethansulfonsav. Ez annyiban közeledik az aromatikusan Diazoegyületekhez, hogy benne az (N=N) csoport csak egy affinitással függ egy Szénatómon, míg a másodikkal egy Kénatómhoz fűződik.

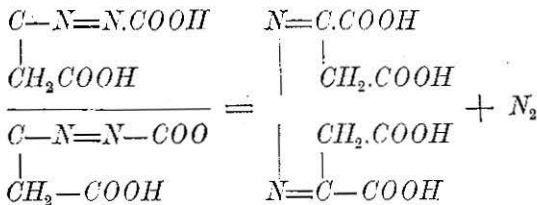
A mennyiben eddig a Diazoborostyánkősav és derivátumainak tulajdonságai tanulmányozva vannak, nagy hasonlatosságot találtam ezek és a Diazoecetsav, valamint derivátumai között. A Diazoborostyánkősav aetherjei (melyeket tiszta állapotban előállítanom még nem sikerült) könnyen illő citromsárga olajokat képeznek, melyek sajátságos, nem kellemetlen aetherikus szaguk által tűnnek ki. A Diazosuccinaminsav aetherjei kitűnő jeggedő képességgel bírnak, színök élénk világos sárga. Hevítésnél avagy savakkal vagy aljakkal összehozva, a legnagyobb könnyűséggel bocsátják el Légenyüket.

A Légenylehasítás általában itt is, hasonlóan a Diazoecetsavhoz, két módon történhetik. Kiléphet ugyanis a tömécsek mindegyikéből teljesen a Légeny (savak v. aljak hozzáadásánál) a következő egyenletek értelmében:



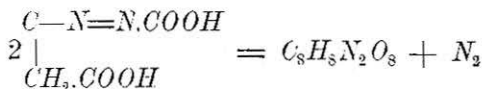


De történhetik a légenylehasítás csak részlegesen is, és ez úton úgynevezett assymetrikus ( $\alpha$ -vegy, Curtius szerint!) A zinborostyánkősav áll elő. Ezen igen sajátos és érdekes vegyület constitutió még nem állapíthattam meg egész biztonsággal. Képződését úgy lehet magyarázni, hogy két-két tömecsből lép ki két atóm Légeny és a hátramaradó másik kettő aztán összelép; tehát a következő egyenlet értelmében



Ezen egyenlet értelmében bomlik a nyers Diazoborostyánkősavmethyl-aether már közönséges hőmérséknél is, ha hosszabb ideig magára hagyatik míg ellenben a Diazoacetaethert forrpointjához közel fekvő fokra kell hevíteni, hogy hasonló Légenylehasítás álljon be.

Ha Diazoborostyánkősavmethylaether közönséges hőmérséknél hosszabb ideig magára hagyatik, azt vesszük észre, hogy az eleinte híg olajos folyadék lassú légenyfejlesztés mellett mindinkább sűrűbb lesz, míg végre hosszabb (4—5 heti) állás után majdnem az egész folyadék egy fehéres jegezes tömeggé mered. Ez aztán az anyalúgtól elválasztva, víz és Alkoholból való átjegecsítés által teljesen tisztán nyerhető. A nagy gondal és pontossággal véghezvitt elemzések azt mutatták, hogy ezen tűkké csoportosított vegyület  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$  összetétellel bír. Barytvízzel való főzésnél ezen vegyület lehasít Methylalkoholt és egy nehezen oldható Bariumsó,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_8\text{Ba}_2$  összetétellel válik le. Az eredeti vegy tehát úgy tekintendő, mint egy négy aljú savnak Tetramethylaetherje, mely  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_8$  képlettel bír. A nyert vegyületet tehát két töm. Diazoborostyánkősav-aetherből keletkezettnek kell tekintenünk.



Sajátságos, hogy teljesen ugyanezen összetétellel bír azon sav is, melyet Curtius az által nyert, hogy Diazoacetaethert hevített. Szerinte e reakciónál 4 tömecs Diazoacetaether lép össze:

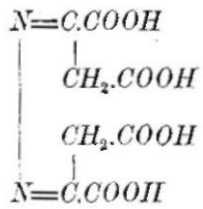


\*) Berichte d. d. Ch. Ges. XVIII. 1302.

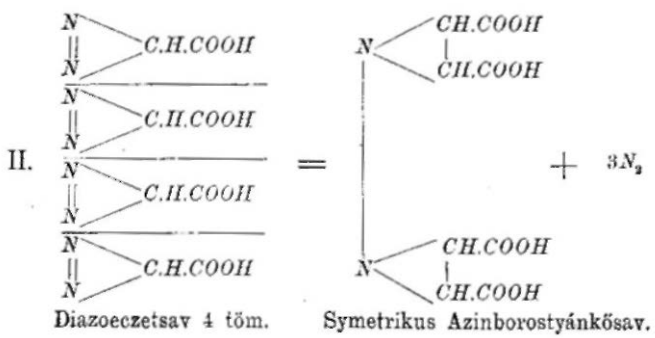
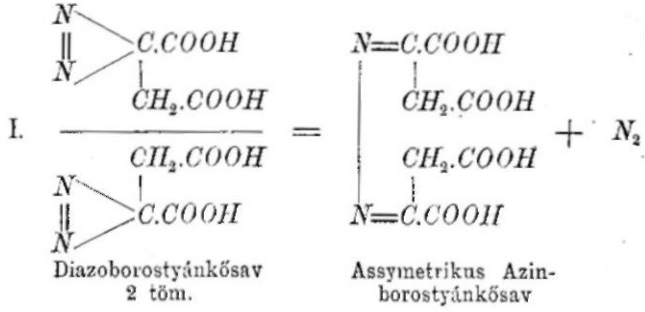


Daczára azonban, hogy e két vegyület elemi összetételében teljesen egybevág, még sem identikus, hanem csak isomer egymással. Bariumsóik  $C_3H_4N_2O_8Ba_2$  majdnem az összetévesztésig hasonlók. Különbség legfeljebb abban van, hogy az általam a Diazoborostyánkősavaetherből nyert só forró vízben kissé nehezebben oldható. Az Aethereken azonban már nagyobb különbség van. Az általam nyert Tetramethylaether könnyen és kitűnően jögecedik, míg a Curtius által a Diazocetzetaetherből nyert Tetramethylaether még nem volt jögecizhető.

Az általam nyert vegyület constitutiója még további bebizonyításra vár. Mindjárt előadandó okokból egyelőre e vegyét assymetrikus Azinborostyánkősavmethylaether névvel ruháztam föl. (Curtius egy előbbi értekezésében  $\alpha$ -Azinborostyánkősavnak nevezte.) A Tetramethylaether közelebbi megvizsgálása alapján ugyanis arra lehet következtetni, hogy sem Amid-, sem Imidocopottot nem tartalmaz, hanem hogy benne a Légeny tertiärkapcsolatban van, miután továbbá a Diazovegyületek tulajdonságaival sincs felruházva (igy péld. fehérszínű), némi jogosultsággal tulajdoníthatjuk neki a már fönnebb kifejezett következő constitutiót:

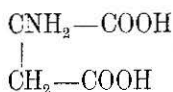


Ha elfogadjuk ezen képletet, akkor a következő két egyenlettel fejezhető ki a kérdéses két sav képződése:



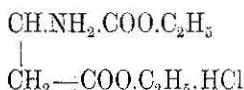
## II. Kísérleti rész.

### 1. *Asparaginsav.*



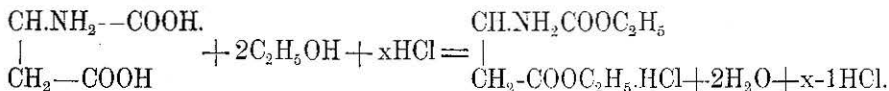
Hogy a Diazovegyületek előállítására szükséges Asparaginsavaether-chlórhydrátokhoz jussak, először is nagyobb mennyiségű Asparaginsavra volt szükségem. Közvetlenül vizsgálataim megkezdése előtt H. Schiff<sup>1)</sup> közzétett egy módszert, mely az Asparaginsavnak Asparaginból való igen egyszerű és jól fizető előállítását teszi lehetségessé. Az ő előírása szerint dolgoztam tehát föl 500 gr. Asparagint és pedig 100—100 grammnyi adagokban, hogy ez alkalommal mindjárt kipróbáljam e módszer életrevalóságát. Teljesen igazoltam találtam azon állítását, hogy 80—82%<sub>0</sub>-ja a számított mennyiségű Asparaginsavnak nyerhető mert én 500 gr. Asparaginból 410 gr. Asparaginsavat nyertem. Azt is tapasztaltam, hogy 100 gr. nyi adagoknál elegendő másfél órai főzés.

### 2. *Asparaginsavdiaethylaetherchlórhydrát.*



Ez Aether előállítására következőleg jártam el. Egy 5—6 literes lombikban összehoztam 200 gr. Asparaginsavat 1 liter abs. Alkoholal. Vízfürdőbe állítva, elláttam egy visszafolyó hűtő és egy széles, egészen az Alkoholba érő üvegsóvel bíró dugóval és most a forrásig hevített folyadékba addig vezettem Sósavgázt, míg már erősen kezdett a hűtőn keresztül elillanni, a míg tehát már nem nyeletett el. Most beszüntetve a Sósavgáz hozzávezetését, a visszafolyó hűtő meghagyása mellett, még 10 óra hosszáig hevítettem. Erre aztán beöntöttem a folyadékot egy üvegsészébe, vízfürdőn addig pároltam be, míg a kihülésnél megmeredni kezdett. Ezután üvegbura alá helyeztem conc. Kénsav és Natronhydrát darabok fölé, hogy a fölös HCl elvonassék.

A következő egyenlet értelmében képződött termék:



fehér, igen hygroskopikus tömeget képezett, mely a levegőn azonnal szétfolyt. Egy részletet Alkoholból átjegecztítve, concentrikusan csoportosított tüköből álló jegeczetek nyertem, melyek 95°-nál megpuhulnak. E jegeczetek

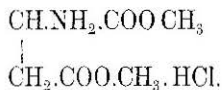
<sup>1)</sup> Ber. d. d. Ch. G. 17. 2929.

is levegőn azonnal szétfolynak és így csakis a bennök lévő Sósavat határoztam meg.

	Kiszámítva $C_8H_{15}N.Cl.O_4$ -re	Talált
<i>HCl</i> . . . . .	16.2 . . . . .	16.9

Az elégetést a jegeczek szerfölötti változékonysága miatt egyelőre nem eszközöltem. Lehetséges, hogy nem is egészen tiszta a vegyület, hanem még keverve van Asparaginsavmonoethylchlorhydráttal. Ennek vizsgálatát azonban, valamint a többi Asparaginsavaetherchlorhydrátokét, úgyszintén magukat a szabad Asparaginsavaethereket csak később szándékozom munka alá venni, mert e részben még annyi vizsgálni való van, hogy ezen szorosán jelen munkámhoz nem tartozó részlet kidolgozására nem fordíthattam szűken kiszabott időmet. Később, ha sikerülend az Aethereket teljesen tiszta állapotban előállítani, valószínűleg többet is fogok nyerni a megfelelő Diazovegyületekből, mert a mostanáig nyert csekély mennyiségeket csakis az Aetherek tisztátalan voltának tulajdonítom. Diazovegyületet ugyanis csak az Asparaginsavdialkylaetherek adnak, ha tehát kiindulási anyagom Asparaginsavmonoalkylaether is tartalmaz, könnyen érthető a csekély nyeremény.

3. *Asparaginsavdimethylaetherchlorhydrát.*

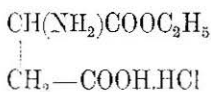


Miután ennek előállításánál teljesen úgy jártam el, mint a Diaethylaetherchlorhydrát előállításánál, nem tartom szükségesnek az eljárást még egyszer fölemlíteni.

A reakció is hasonló értelemben folyik le, csak Aethylalkohol helyett Methylalkohol veendő.

A mi az Asparaginsavaethylaetherchlorhydrátról mondatott, ugyanaz, de még nagyobb mértékben áll a Dimethylaetherchlorhydrátra is. Olyannyira hygroskopikus ezen általam nyert Aether, hogy elemzések által meggyőződést szereznem annak tisztasága felől, nem is kísérlettem meg, mert sok időt vett volna igénybe. Különben körülbelül egy fokon fog állani tisztaságát illetőleg a Diaethylvegygyel, mert a Diazovegyben nyert mennyiség majdnem ugyanaz volt itt is. Ezen Aether egy gyengén sárgásfehér színű, sűrű szörpöt képezett, mely rendkívüli könnyűséggel oldódik vízben.

4. *Asparaginsavmonoethylchlorhydrát.*



Ezen, valamint a következő fejezetben leírandó testet, mint jelen dolgozatomhoz nem tartozókat csak azért vettem föl, mert az egyikkel (az

5. alattival) munkám folyamata alatt többször találkoztam és egy jól jellegzett szépen jegecedő vegyületet képez.

Az Asparaginsavinonoaethylchlórhydrát előállítása hasonló módon történik, mint a Diaethylaetherchlórhydráté, csak hogy ez esetben a Sósavgáz a hideg óldatba vezetetik. A nyert Aether Alkoholból való átjegecsítés által már tisztábban nyerhető, mint a Diaethylaether. Szép, nagy, szintelen tüket képez, melyek 199°-nál olvadnak.

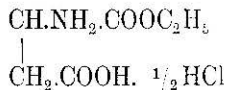
Előleges jelentésemben<sup>1)</sup> ez Aethert illetőleg egy téves adat foglaltatik, a melyet e helyen helyreigazítani kötelességemnek tartom. A laboratorium egy gyakornoka által ugyanis Sósav-meghatározások lettek az Aetherrel kivive és ő 10.5 és 10.6% -ot talált, mely megfelelne az úgynevezett Asparaginsavinonoaethyl-semichlórhydrátnak. (10.2% HCl számított.) De épen a következő fejezetben leírandó vegyület, melyről pontos elemzést eszközöltem és mely a tulajdonképeni Semichlórhydrátnak bizonyult be, tett engemet ismét figyelmessé a már közölt vegyületre.

Erre magam tettem megint Chlór meghatározást és kitünt, hogy az előbb tévesen Semichlórhydrátnak leírt vegyület tulajdonképen 1 tömeecs Sósavat tartalmaz. Tehát  $C_6H_9NO_4 \cdot HCl$  összetétellel bír.

	Számított	Talált
HCl . . .	18.66%	18.42%

Mint már említettem, ezen Monoaethylchlórhydrát Légenyessavasnatriummal nem ad Diazovegyületet, legalább nem mutatható ki. A megfelelő Asparaginsavinomonethylchlórhydrátot nem is állítottam elő.

### 5. *Asparaginsavinonoaethylsemichlórhydrát.*



Ezen vegyülethez, mely az Asparaginsavaetherchlórhydrátjai közül a legállandóbb összetételűnek tünt ki, véletlenül jutottam. Mielőtt az Asparaginsavdiaethylaetherchlórhydráthoz a megfelelő Diazovegy nyerésére Légenyessavasnatriumot adtam volna, előbb mindig egy bizonyos mennyiségű Szénsavasnatriumoldattal a fölös mennyiségű Sósavat közönyösítettem. — Mindaddig, míg a Légenyessavasnatriumot azonnal hoztam össze a közönyösített Asparaginsavdiaethylaetherrel, nem jutottam a fönnebb említett vegyülethez. Egy alkalommal azonban, a Szénsavasnatrium hozzáadása után, félnapig állani hagytam jég között az óldatot, a mire az egész lombik telve volt szép fehér, selyemfényű jegecekkel. Ezeket az óldatról leszűrve s vízből átjegecsítve, azonnal megelemeztem.

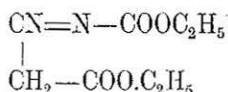
<sup>1)</sup> Ber. d. d. Ch. G. XVIII. 1293.

Elemzési adatok. Első elégetés. Anyag = 0.1606 gr.,  $\text{GO}_2$  = 0.2363 gr.,  $\text{H}_2\text{O}$  = 0.0896 gr. Második elégetés. Anyag = 0.1083,  $\text{H}_2\text{O}$  = 0.0634. Légenymeghatározás. Anyag = 0.1072.  $\text{N}$  = 8 cc.,  $t^\circ$  = 22°,  $b$  = 713 mm. Clórmeghatározás. Anyag = 0.8213 gr.,  $\text{AgCl}$  = 0.34997 gr.

	Kiszámítva	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{NH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	$\frac{1}{2}\text{HCl}$ -re	Talált
C . . . . .	40.16			40.12
H . . . . .	6.41			6.50 6.19
N . . . . .	7.81			— — 1.91
Cl . . . . .	9.90			— — — 10.50

Az Asparaginsavmonoethylsemichlórhydrát vízben könnyen, de aránylag mégis nehezebben oldódik, mint a többi eddig leirt Aetherék. Vízből való lassú kijegecztésnél szép hosszú, színtelen prismákban nyerhető. Alkoholban szintén könnyen oldódik, de ebből nem válik ki oly szép jegekben. Olvadáspontja állandóan 180°-nál fekszik.

6. *Diazoborostyánkősvaethylaether.*



A Diazoborostyánkősvaethylaether előállítására az Asparaginsavdiaethylchlórhydrát szolgál kiindulási anyagnak. Az előállításnál rendszeren 50 gr. anyagból indultam ki. Ezt lehetőleg kevés vízben feloldottam és beállítottam jég és konyhasóból álló hűtőkeverékbe. Bár az elmélet egy tömecs Asparaginsavdiaethylchlórhydrátra csak egy tömecs Légenyessavsnatriumot kíván, rendszeren lemértem ez utóbbiból két tömecsnek megfelelő mennyiséget (50 gr.-ra 32 gr.  $\text{NaNO}_2$ ); ezt szintén kevés vízben oldottam és az oldatot két egyenlő részletre osztottam. Mindkettőt szintén a hűtőkeverékbe tettem. Mielőtt a Légenyessavsnatriumoldatot összehoztam volna az Asparaginsavdiaethylchlórhydrát oldatával, szükséges volt ez utóbbi oldathoz bizonyos, előre meghatározott mennyiségű Szénsavsnatriumoldatot adni a fölös Sósav közönyösítése végett. Ezen mennyiség volt 37 cc. egy normál Szénsavsnatriumoldatból. Még mielőtt a Légenyessavassóldat első részletét összehoztam volna a már jól lehűtött Asparaginsavaetheroldattal, készletben tartottam nagyobb mennyiségű tiszta, alkoholmentes Aethert.

Az összetöltést egy nagyobb lombikban eszközöltem és mindjárt utána hozzátöltöttem körülbelül 150 cc. Aethert. Ha épen elegendő Szénsavsnatronoldat lett hozzáadva, akkor az első percekben nem szabad még erélyes reakciónak bekövetkezni. Ezen idő épen elégséges arra, hogy a

lombik tartalma gyorsan egy nagyobb csapos tölcserbe hozassék és ebben az aetheres réteg alatti folyadékban időről-időre kiváló Diazovegy rövid rázással az Aether által fölvétessék. A Diazovegygyel telített Aether csakhamar elválasztatik a folyadéktól és újabban 50 cc. Aether adatik hozzá. E műtétet mindaddig kell folytatni, míg már csak kevés Diazovegy vétezik föl az Aether által. Minden alkalommal, midőn új mennyiségű Aethert hozunk a folyadékba, egyszersmind egynehány csepp híg Kénsavat is folyasztunk hozzá. A Kénsav elbontja a Diazoborostyánkósavaether Nitritjét. (lásd elmél. rész.) Körülbelől a 8—10-ik kivonás után hozzátöltjük egyszersmind a Légenyessavasnatriumnak még hátralevő második felét is. A kirázás aztán addig ismétlődő, míg már sárga gőzök kezdenek nagyobb mennyiségben fejlődni, jeléül, hogy a reakció be van fejezve. Ez rendszeren a 15—20-ik rázás után következik be. Arra ügyelendő még, hogy az egész idő alatt a folyadék ne melegedjék föl s azért jó minden 3-ik összerázás után kissé szünetelni és az egész ődatot a hűtőkeverékbe állítani.

Az egyesített aetheres ődatokat most azonnal meg kell mosni. A mosás történik híg Szénsavasnatriumöldattal. Ez ődatból kis adagokban addig kell az aetheres ődathoz adnunk, míg a csapos tölcserben való erőlyes összerázás után a leváló réteg erősen barnavörös színű lesz. Most vízzel mossuk 3—4-szer, végre Chlórcalcium felett 1 napig állani hagyva, megszáritjuk. Az Aether legnagyobb részét vízfürdőn lepárolva az utolsó részleteket úgy távolítjuk el, hogy egy kis lombikba hozva a maradékot, azon keresztül néhány óráig (3—4) száraz és 30—40°-ra melegített levegőáramot vezetünk.

Az így nyert Diazoborostyánkósavaethylaether egy sötét citromsárga olajat képezett, mely közönyösen reagált és sajátságos, kellemes aetherikus szaggal bírt.

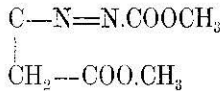
Ez azonban még nem maga a tiszta Diazoborostyánkósavaethylaether, hanem csak a nyers termény. Sajnos, hogy azon az úton, a melyen Curtius a nyert Diazoecetaetherből a tiszta vegyhez jutott, nekem a tiszta Diazoborostyánkósavaetherhez nem lehetett jutnom. Mert a midőn megkísérlettem vízgőzzel átpárolni, azt tapasztaltam, hogy a legnagyobb rész bomlást szenved, a vízgőzzel átmenő Fumársavaetherré és Légenyre és egy a görebben visszamaradó barnás sűrű anyagra. Csak igen kis részlet meg vízgőzzel bontatlanul át, de ez természetesen még jobban van tisztátalanítva a szintén átment Fumársavaethertől, mint az eredeti vegy.

Lehet, hogy később sikerülni fog egy módot találni az Aether tiszta állapotban való nyerésére.

Hogy megtudjam, körülbelől mennyi a Diazoborostyánkósavaethylaether e nyers terményben, meghatároztam a Diazolégenyt egy módszer segélyével, melyet Curtius alkalmazott először és mely ily czélokra teljesen kielégítő eredményekhez vezet. — Miután Curtius e módszerét

még nem közölte, nem tehetem azt, hogy e helyen leírjam és így csak az eredményt közlöm. Két meghatározásnál kaptam 8.25, illetőleg 9.4% Légenyt. A tiszta vegyület azonban 14%-ot kíván. Látni való, hogy a nyers-terménynek csak  $\frac{2}{3}$ -a áll Diazoborostyánkősavaethylaetherből. A tisztátalanító alkatrészek valószínűleg Fumársavaether (talán Almasavaether is) Alkohol és légenytartalmú Aether, a később leírandó Azinborostyánkősavaether (ez utóbbi azonban főleg csak a Diazoborostyánkősavmethylaether-nél lép föl nagyobb mennyiségben).

7. *Diazoborostyánkősavmethylaether.*

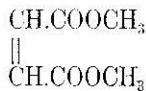


Nem szükséges ismételnem ennek az Asparaginsavdimethylaetherchlórhydrátból való előállítását, mert az teljesen azonos az előbbivel. Amnyi a különbség, hogy itt 50 gr. anyagra vettem 35 gr. Légenyessavsnatriumot és a közönyösítésre 100 cc. normál Szénsavsnátriumoldatot. A behatás itt nem volt oly erőyes s azért a Kénsav cseppenkénti hozzáadását előbb kezdtem meg. A nyert nyerstermény itt is rendesen ugyanannyi volt, mint az Aethylaethernél, t. i. 10--12 gr. Színe is hasonló, t. i. sötét citromsárga. Szaga valamivel gyengébben aetherikus, mint az Aethylaetheré. Tiszta állapotban nyernem nem sikerült, hasonló okokból, miut az Aethylaethernél. A Diazolégenyt meghatározva, találtam:

	Számított		I.	Talált	II.
N . . . .	16.28 . . . .	. . . .	13.44 . . . .	. . . .	12.98

Itt is a nyerstermény körülbelöl  $\frac{2}{3}$ -a csak Diazoborostyánkősavmethylaether, a tisztátalanító rész főleg az Azinborostyánkősavaether.

8. *Fumársavdimethylaether.*



A Fumársavaethereknak képződéséről a Diazoborostyánkősavaetherekből, ha azok vízzel főzetnek, vagy ha sav vagy aljakkal kezeltenek, már szó volt az elméleti részben. Hogy a vizsgálathoz elegendő mennyiségű Fumársavaethert nyerjek, következőleg jártam el. 10 gr. nyers Diazoborostyánkősavmethylaethert sok vízzel összehozva, visszafolyó hűtő alkalmazása mellett, egy lombikban addig főztem, a míg az összes Légeny eltávozott és a folyadék majdnem szintelen lett. A kihülés után a folyadék-

ból fényes, szintelen prismák váltak ki. A Fumársavaethert vízgőzzel át-  
párolva, Aetherrel kivontam és ebből átjegezítettem. Nagy háromszögű  
táblákban vagy finom prismákban nyertem a jegeczeket. Olvadáspontjuk  
100—102°-nál feküdt. Általában minden tulajdonság a mellett szólt, hogy  
a már ismert Fumársavmethylaetherrel van dolgom. Az elemzések  
ezt megerősítették.

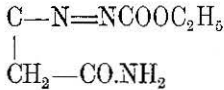
Elemzési adatok: Anyag = 0.290, CO<sub>2</sub> = 0.5313, H<sub>2</sub>O = 0.14525.

	Kiszámítva C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> -re	Talált
C <sub>6</sub> . . . 72 . . . . .	50.00 . . . . .	49.96%
H <sub>8</sub> . . . 8 . . . . .	5.55 . . . . .	5.56 „

Föl kell még említenem, hogy a vízgőzzel illó, nem kellemetlen aro-  
matikus szagú Fumársavdimethylaethergőzök azon különös, még le nem  
írt tulajdonsággal bírnak, hogy a szempillákon, homlokon és az orron fáj-  
dalmas, égető, vörös daganatokat okoznak.

A Diazoborostyánkősavaethylaether elbomlásánál keletkező Fumársav-  
diaethylaethert anyagkimelés tekintetéből nem állítottam elő vizsgálatokra  
elegendő mennyiségben.

9. *Diazosuccinaminsavaethylaether.*



Ezen, a Diazoborostyánkősav constitutiójának tanulmányozására ki-  
indulási anyagúl szolgáló vegyületet következőleg állítottam elő: 50 gr.  
Asparaginsavdiaethylchlórhydráttól nyert 10—12 grammnyi nyers Diazobo-  
rostyánkősavaethylt 25%-os vizes Ammoniakkal csöbe zártam és a téli  
hidegben hosszabb ideig magára hagytam, rendesen egy hétig.

Az egyes próbáknál észrevettem, hogy Diazosuccinaminsavaethyl-  
aether akkor képződik legnagyobb mennyiségben, ha nem alkalmaztam igen  
sok Ammoniakoldatot. Legkevesebb mennyiséget kaptam 100 cc. NH<sub>3</sub> ól-  
dat alkalmazásánál, és legtöbbször akkor, ha 50 cc.-t vettem. (Kevesebb nem  
veendő.) Rendesen már 4—5 nap múlva a cső telve volt szép sárga je-  
geczekkel, a melyek azonban mindig keverve voltak több vagy kevesebb  
Fumáramiddal, mely barnás, homokos por alakjában lepte el a sárga je-  
geczeket. A csövek kinyitásánál nyomás alig volt észlelhető. Az összes ki-  
váltott részlet az anyalúgból hamar leszűretvén, ezen anyalúg igen sokszor  
(25—30-szor) lett Aetherrel kirázva és így rendesen még tetemes mennyi-  
ségű Diazosuccinaminsavaethylt nyertem. Az Ammoniakos óldatból nyert  
részletet a jegeczes állapotban kiválottal egyesítettem, miután azzal egy-  
neműnek bizonyult.



A Fumáramiddal kevert jegeczek Aetherrel többszörösen kifőzettek, mert ez csak a Diazosuccinaminsavaethert oldja föl. Aetherből való többszörös átjegeczítés után gyönyörű, egész hüvelyknyi hosszú, világos sárga prismákban nyertem ez anyagot, melynek jegeczei valószínűleg a rhombos rendszerbe tartoznak.

A megejtett elemzések következő eredményre vezettek.

Elemzési adatok. Elégetés: Anyag = 0.2030, CO<sub>2</sub> = 0.3145, H<sub>2</sub>O = 0.0940. Első Légenymeghatározás: Anyag = 0.0918, Légeny = 20.8 cc., t = 10°, b = 723. Második Légenymeghatározás: Anyag = 0.13365; Légeny = 28.4 cc.; t = 10°; b = 725 mm.

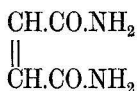
		Kiszámítva C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> -ra	Talált
C <sub>6</sub>	. . . 72	. . . . . 42.10	. . . . . 42.21
H <sub>9</sub>	. . . 9	. . . . . 5.26	. . . . . 5.14
N <sub>3</sub>	. . . 42	. . . . . 24.57	. . . . . — 24.4 24.9

Megjegyzendő, hogy itt, valamint a később leírandó Methylvegylégy elégetésénél nagy óvatosság szükséges, mert ez anyagok magasabb hőmérsékelnél könnyen elpuffanó vegyeket képeznek.

A Diazosuccinaminsavaethylaether 110—112°-nál gázfejlés mellett olvad. Platinlemezen gyorsan fölhevítve, elpuffan. Hideg Aether nehezen, forró valamivel könnyebben oldja. Hideg vízben meglehetősen nehezen, forró víz- és Alkoholban könnyen oldódik és ez oldatokból változatlanul átjegeczíthető. Teljesen tiszta vízzel hosszabban felfőzhető, a nélkül, hogy bomlást szenvedne. Főzés előtt, valamint utána is a sárga oldat teljesen közönyösen reagált, színét legkevésbé sem veszítette el és Légeny nyomát sem fejlesztette. Mindezekből kitűnik, hogy e vegyület, összehasonlítva a Diazoborostyánkóssavaetherrel, feltűnő nagy állandósággal bír. Savak és aljak irányában azonban ezen vegyület is felette érzékeny. — Már hideg Éczetsav is nagy hígításnál Légenyfejlés és elszíntelenítés mellett elbontja. Szintűgy viselkednek a Halogenek is. Híg Natronlúggal már hidegben Légeny és Ammoniak lesz lehasítva. Ha Nátronlúggal főzetik, könnyen kimutatható az Alkohol képződése.

A Diazosuccinaminsavaethylaether az Ezüst és Réz neutrál sóoldatait már a hidegben redukálja. Éczetsavasrézoldatból Rézoxidot választ le. A Fehling-féle oldat azonban a főzésnél sem szenved változást.

#### 10. Fumáramid.



Miután a Diazosuccinaminsavaethylaether Aetherrel kivonatott, a háttamaradó barna színű homokos Fumáramid forró vízben oldatott és kevés

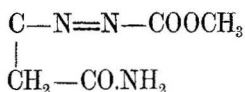
állati szénnel hosszabb ideig főzetett. A leszűrt, elszíntelenített óldatból a kihülésnél kiválott jegeczek vízből még egyszer átjegeczítve, apró fehér tűkké csomosódtak, melyek 232°-nál olvadtak.

Elemzési adatok. Elégetés: Anyag = 0.2059, CO = 0.3187, H<sub>2</sub>O = 0.0941. Légeny meghatározás: Anyag = 0.1992; Légeny = 43 cc., t = 11°, b = 722 mm.

	Kiszámítva C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -re		Talált
C <sub>4</sub> . . . 48 . . . . .	42.10 . . . . .	42.21	
H <sub>6</sub> . . . 6 . . . . .	5.26 . . . . .	5.07	
N <sub>2</sub> . . . 28 . . . . .	24.57 . . . . .	—	24.46%

A Fumáramid képződése kimagyarázható a már eredetileg a nyers Diazoborostyánkősvaethylaetherben foglalt Fumársavaetherből.

11. *Diazosuccinaminsavmethylaether.*



Itt szintén az 50 gr. Asparaginsavdimethylchlorhydrátból nyert nyers Diazoborostyánkősvamethylaethert (10 gr.) 50 cc. 25%-os vizes Ammoniakkal csőbe zárva, hosszabb ideig a téli hidegnek kitéve, magára hagytam. Csakis két adagot dolgoztam föl, mert a nyert Diazosuccinaminsavmethylaether mennyisége feltűnően csekély volt, daczára, hogy a második próbánál több hétig hagytam állani. Annál nagyobb mennyiségben képződött azonban a Fumáramid. Sőt itt tulajdonképen jegeczek nem is voltak a Fumáramidhoz keverve, hanem a csekély mennyiségű vegyet az ammoniakos óldatból kellett kiráznom Aetherrel (30-szor). Mégis nyertem anynyit, hogy megelemezhettem és tulajdonságait tanulmányozhattam.

Elemzési adatok. Elégetés: Anyag = 0.1507, CO<sub>2</sub> = 0.21145, H<sub>2</sub>O = 0.0648. Légeny meghat. Anyag = 0.1104 gr., Légeny = 27.5 cc., t = 21°, b = 721 mm.

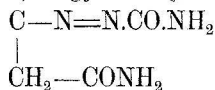
	Kiszámítva C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> -ra		Talált
C <sub>5</sub> . . . 60 . . . . .	38.22 . . . . .	38.21	
H <sub>7</sub> . . . 7 . . . . .	4.46 . . . . .	4.77	
N <sub>3</sub> . . . 42 . . . . .	26.76 . . . . .	—	26.86%

Tulajdonságaira nézve nagyban hasonlít az Aethylvegyhez. Hideg Aetherben ez is nehezen, forróban valamivel könnyebben oldódik. Víz és Alkoholbani oldhatósága szintén megegyezést mutat. Ez oldószerekből szintén igen szép, hosszú, világos sárga prismákban jegecedik. Platinlemezen hevítve, elpuffan. Savak, aljak és Halogenek iránt is úgy viselkedik, mint az Aethylvegy; úgyszintén az Ezüst és Réz közönyös sói irányában; a Feh-

ling-óldatot sem redukálja. Különbség csak abban van, hogy sokkal alacsonyabb az olvadáspontja, t. i. 80—84° és az olvadásnál nem fejleszt gázt.

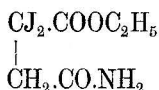
Az itt nyert nagyobb mennyiségű Fumáramidot nem volt már szükséges vizsgálnom.

Az Ammoniakos anyalúgokat itt, valamint az Aethylvegynél is vacuumban lassan be hagytam párolni, mert azt gondoltam, hogy ki fogom még kapni a talán képződött Diazosuccinamidet . . .



de valamennyi alkalommal csak egy sötétbarna, erősen tapadó, nem jegecedő tömeg maradt vissza.

12. *Assymetrikus Dijódsuccinaminsavaethylaether.*



E vegyület előállítására a Diazosuccinaminsavaethylaetherhert használtam. Miután egy kísérletem a Dijódvegyület előállítására a Curtius által követett módszer szerint, — ki t. i. azt alkoholos óldatban eszközölte — nem vezetett a kívánt eredményhez, más módszert kísérlettem meg, a mely aztán a kívánt eredményt adta. A Diazosuccinaminhoz csak annyi tiszta Aether adtam, hogy az anyag legnagyobb része még óldatlanul maradt vissza. Most egészen tiszta és száraz Jódot poralakban tettem apródonként hozzá és pedig mindaddig, míg az Aether fölös Jóddal gyengén sárgára lett festve. A Jód ugyanis eleinte azonnal eltűnt, a mint behoza-  
tott és igen élénk Légenyfejlődés mutatkozott. Az Aether alatt lassanként a sárga Diazosuccinaminsavaethylaether helyett egy fehéres test kezdett kiválni: a Dijódsuccinaminsav. A műtét befejezte után az Aether leöntöttem e testről és erre még egyszer a netalán fölösben jelenlevő Jódot egy kevés Aetherrel kivontam. A visszamaradt tömeget annyi forró vízzel hoztam össze, hogy benne épen feloldódott. Erre gyorsan szűrtem és ki hagytam jegecedni. — A Dijódsuccinaminsavaethylaether gyönyörű ezüstös fénynyel csillámló lemezkés jegecekben váltott ki. E jegeceket gyorsan szűrve és még egyszer vízből átjegecztve, teljesen tiszta állapotban nyertem.

Elemzési adatok. Első elégetés: Anyag = 0.1933, CO<sub>2</sub> = 0.1267, H<sub>2</sub>O = 0.0402. Második elégetés: Anyag = 0.1383, H<sub>2</sub>O = 0.0265. Légenymeghatározás: Anyag = 0.2100, Légeny = 7.2 cc., t = 21°, b = 715 mm. Jódmeghatározás: Anyag = 0.1312, AgJ = 0.1552.

		Kiszámítva $C_6H_9J_2N.O_3$ -ra		Talált			
				I.	II.	III.	IV.
$C_6$	. . . 72	. . . . . 18.13	. . . . . 17.88	—	—	—	—
$H_9$	. . . 9	. . . . . 2.26	. . . . . 2.27	2.12	—	—	—
$N_1$	. . . 14	. . . . . 3.52	. . . . . —	—	—	3.66	—
$J_2$	. . . 254	. . . . . 63.98	. . . . . —	—	—	—	63.87

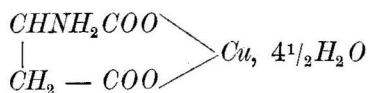
A Dijódsuccinaminsav hideg vízben alig oldódik, forró vízben igen nehezen. Alkoholban, Aetherben szintén nehezen, 125°-nál kezd bomlani; de teljes embomlást csak 130°-on felül szenved.

Nem jó a légfürdőben szárítani, mert az, a mint az elemzésre elő akartam készíteni, bár csak 70°-ra lett a légfürdő hevítve, mégis lassú bomlást szenvedett, ismételt átjégeztetés által azonban megint tiszta állapotban nyertem. Feltűnő az is, hogy szabadon hagyva óráüvegen egy egész hónapig megtartotta eredeti szép fényét, a mint azonban egy csövecskébe tettem és elzártam, barnulni kezdett, és a mi még feltűnőbb, a barnaszín azonnal eltűnt, a mint a csövecskét egy néhány percze a napfénynek tettem ki. E vegyülettel behatóbban szándékozom foglalkozni.

13. *Asparaginsav a Diazoborostyánkősavmethylaether reductiója által nyerve.*

50 gr. Asparaginsavdimethylchlórhydrátból nyert nyers Diazoborostyánkősavmethylaethert összehoztam, igen híg aetheres oldatban Jégezettem és ehhez lassanként Zinkport vittem be. A reduktió tetemes melegfejlés között történt, úgy, hogy az Aether forrásba jött; de épen az igen híg aetheres oldat megakadályozta az Aether forrpontján felüli megmelegedést. Az eredetileg sárga oldat lassanként elszíntelenedett. Addig vittem Zinkport az oldathoz, míg lehűlve, egy újabb adag Zinkpor hozzáadásánál már nem melegedett meg és az oldat teljesen elszíntelenedett. Most az aetheres oldatot leszűrtem és utána még kétszer Aetherrel mostam. — Ezen aetheres oldatot bepárolva, a visszamaradt tömeget vízzel kezeltem, míg oldatba ment és erre Kénhydrogégázt vezettem belé a Zink lecsapására. A Zinksulfidról leszűrt oldatot azonnal megvizsgáltam a Fehling-féle oldattal, a mely általa redukáltatott, jeléül, hogy Hydrazin-vegyület képződött a reduktiónál. A mint azonban az oldatot besűríttem és ismét kémleltem, már alig hatott a Fehling-féle oldatra. A redukált vegyület legnagyobb része azonban nem az aetheres oldatban van, hanem a fölös Zinkporral keverten. Hogy ezt kivonjam, a maradékot 8—10-szer kivontam hideg vízzel és ez egyesített kivonatokba vezettem Kénhydrogégázt a Zink teljes lecsapásáig. A Zinksulfidot leszűrve, az oldatot kémleltem Fehling-féle oldattal, de itt reduktiót már nem észleltem. A Hydrazin-vegy tehát már valószínűleg átment Amidovegygyé. Ezen oldatot egyesítve az aetheres kivonatból nyert részlettel, az egészet bepároltam majdnem szá-

razig, miközben Sósavat töltöttem hozzá. Az elméleti részben kifejtett egyenlet szerint a Hydrazin-vegy a további reduktiónál componenseire, azaz Ammoniakra és Asparaginsavaetherre bomlik. Az eleinte Eczetsavhoz kötött Ammoniak a Sósav által Chlórammoniummá lesz átalakítva. A bepárolt tömeget erre vízben oldva, Platinchloriddal kezeltem, mindaddig, míg csapadék keletkezett. A csapadék leválását Alkohol hozzáadása által segítettem elő. A leváltott csapadék, mely Ammoniumplatinchlorid, leszűretett, Alkohollal jól kimosatott, megszáráztatott és megelemezte-tett. Elemzésre vettem 0.7516 gr. Ammoniumplatinchloridot  $[(\text{NH}_4)\text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$  ezt porcellán-tégelyben izzítottam és a visszamaradó Platint lemértem, súlya volt 0.3308 gr. Ez megfelel 44.01%-nak, a számított mennyiség pedig 44.17%-et tesz. Ki van tehát mutatva, hogy Ammoniak képződött a reakciónál. Hátra volt még az Asparaginsavnak kimutatása. E végett az Ammoniumplatinchloridnál leszűrt oldathoz a fölös Platin lecsapására Kén-hydrogégázt vezettem. A Platinsulfidról leszűrt oldatot 4—5-ször bepároltam és ismét felhígítottam és szűrtem, hogy teljesen tiszta állapotban nyerjem. Ezen oldatot most még jobban felhígítva, hidegben adtam hozzá Barythydrát oldatot. Az ez által leválasztott tisztátalanságokat leszűrve, az oldathoz még adtam Barythydrátot s egynehány óra hosszáig főztem. Az Asparaginsavaether ezáltal elszappanosított és az oldatban az Asparaginsavasbarium foglaltatott. Ezen Asparaginsavasbariumot átalakítottam a jól jellegzett Asparaginsavasrézzé, melyet Ritthausen írt le és melyre fölveszi ez összetételt:



Ezen átalakítást úgy eszközöltem, hogy a Bariumsó forrásig hevített oldatához a legnagyobb óvatossággal, csak épen annyi Kénsavasrézoldatot adtam, hogy a Barium lecsapassék Kénsavasbarium alakjában és az Asparaginsav rézsója képződjék. A Kénsavasbariumról leszűrt kékeszöld oldat a bepárlásnál és kihülésnél kékes jegeczeket választott le, melyek tulajdonságaikban teljesen megegyeztek a Ritthausen által leirt só tulajdonságaival. Erre megelemeztem e vegyet. Lemértem a Kénsav fölött exikátorban szárított anyagból 0.3505 grammot egy porcz. tégelyben. Most légfürdőben a hőfoknak 120—130—140 egészen 150°-ra való emelése mellett addig hevítettem, míg két, egymásután eszközölt mérés összevágott. A súlyvesztesség tett 0.081 gr. Ez megfelel 23.1%  $\text{H}_2\text{O}$ -nak vagyis 3 tömecsnek. (Ritthausen  $4\frac{1}{2}$  tömecsset vesz föl.)

Miután a jegeczvizet meghatároztam, ugyan e mennyiségből meghatároztam a rezet. E végből addig izzítottam, míg teljesen elégett és nagyobbára  $\text{CuO}$  maradt vissza. Ezt feloldottam egynehány csepp Légenysav-

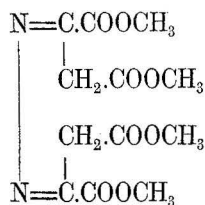
ban és erre lassanként és aztán ismét erősen izzítottam. A lemért CuO mennyisége volt 0.1107 gr. Ez megfelel 25.18% Réznek; a három tömecs vízzel bíró Asparaginsavasréz pedig 25.4%-ot kíván.

Hogy még jobban meggyőződjem, hogy csakugyan Asparaginsavat nyertem, a rézsót elbontottam Kénhydrogénnel, a Sulfidról leszűrt ódatot többszöri bepárlás, hígítás és szűrés által megtisztítottam, szárazra bepárloltam, a nyert sót vízből átjegeczítettem és megvizsgáltam. A physikai tulajdonságok mind megegyeztek az Asparaginsav tulajdonságaival. A meg-ejtett elemzés kétségtelenné tette, hogy csakugyan Asparaginsavat nyertem.

Elemzési adatok. Elégetés: Anyag = 0.1488 gr., CO<sub>2</sub> = 0.1955, H<sub>2</sub>O = 0.072. Légeny meghatározás: Anyag = 0.1304, Légeny = 12.4 cc. t = 18°, b = 725.

		Kiszámítva C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub> -re	Talált
C <sub>4</sub>	. . . 48	. . . . . 36.08	. . . . . 35.82
H <sub>7</sub>	. . . 7	. . . . . 5.26	. . . . . 5.37
N <sub>1</sub>	. . . 14	. . . . . 10.52	. . . . . — — 10.46

14. *Assymetrikus Azinborostyánkősavmethylaether.*



Ez érdekes vegyület az elméleti részben már bőven lett letárgyalva, a miért e helyen csak kísérleti adatokra szorítkozom.

A vizsgálatokhoz szükséges mennyiségeket úgy készítettem, hogy az 50 gr. Asparaginsavdimethylchlorhydrátból nyert tisztátalan Diazoborostyánkősavmethylaethert (10 gr.-nyi mennyiségekben) hosszabb ideig magára hagytam egy kicsike lombikban, miután előbb az összes Aether el lett távolítva. Rendesen hosszabb időre volt szükség, hogy a mindinkább sűrűsödő olajból tetemes mennyiségű Azinborostyánkősav váljék ki fehér finom jegeczek alakjában. 5—6 hét volt rendszeren szükséges. Erre kevés Aetherrel összehoztam a tömeget; a jegeczeket az anyalúgtól gyorsan elválasztottam és a jegeczeket abszolút Alkoholból való kétszeres átjegeczítéssel teljesen tiszta állapotban nyertem. Ugyane vegyület meglehetősen mennyiségben képződik, ha a nyers Diazoborostyánkősavmethylaether vízgőzzel lepároltatik. A Fumársav ilyenkor a vízgőzzel átmegy, míg a visszamaradó tömegben Azinborostyánkősavaether van, mely ebből Alkoholal kivonható.

Ez esetben az Azinborostyánkősavaether valószínűleg már a nyers Diazo-  
borostyánkősavmethylaether szárításánál képződött.

Elemzési adatok. Első elégetés: Anyag = 0.1417, CO<sub>2</sub> = 0.2373,  
H<sub>2</sub>O = 0.06635. Második elégetés: Anyag = 0.1460, CO<sub>2</sub> = 0.2448,  
H<sub>2</sub>O = 0.06845. Légeny meghatározás: Anyag = 0.1519, Légeny  
= 12.3 cc., t = 14°, b = 712 mm.

	Kiszámítva C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> -re		Talált	
C <sub>6</sub> . . . 72 . . . . .	45.57 . . . . .	45.67	45.66	
H <sub>8</sub> . . . 8 . . . . .	5.06 . . . . .	5.16	5.20	
N <sub>1</sub> . . . 14 . . . . .	8.86 . . . . .	—	—	8.92

Ezen az elemzésből nyert empirikus képlet az elméleti részben ki-  
fejtett okokból kétszeresen veendő, t. i. C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

Az assymetrikus Azinborostyánkősavmethylaether vízből és Alkohol-  
ból finom fehér, selyemfényű jegecz-nyalábokban válik ki. — E jegeczek  
hosszú, erősen anisotrop prismákból állanak. Forró Aetherben, valamint  
hideg víz és Alkoholban nehezen oldhatók. A vizes oldat közönyös hatá-  
sú. Ha hosszabb ideig főzetik, a vizes oldat lassanként bomlást szenved,  
szabad Azinborostyánkősav képződése mellett. Olvadáspontja 149—150°-  
nál fekszik. Bomlást e foknál nem szenved. Vízgőzzel nem illó.

A szabad savat még nem vizsgáltam meg behatóan. Ez víz és Al-  
koholban igen könnyen oldódik. Aether nem vonja ki a vizes oldatból.  
Igen nehezen jegeczíthető. Sói majdnem valamennyien nehezen oldódnak.  
Ezek közül a Bariumsót állítottam elő.

Az Azinborostyánkősavmethylaether vizes oldata Barytvízzel főzve,  
egy nehezen oldható Bariumsót ad. Ezt lehetőleg gyorsan szűrve, feloldot-  
tam kevés Sósavban és erre megint Barythydráttal főztem (az épen ele-  
gendő mennyiségűvel). A mostan leváló sót szárítva, meghatároztam belőle  
a Bariumot.

	Számítva C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Ba <sub>2</sub> -ra	Talált	
		I.	II.
Ba . . . . .	51.70 . . . . .	51.67	52.0%

Az Azinborostyánkősavasbarium sárgásfehér, finom port képez, mely  
valamennyi oldószerben nehezen oldódik. Platinlemezen hevítve, elég.

Befejezésül legyen még szabad fölemlítenem, hogy a jövő évben az  
ezen értekezésemben kijelölt vegyületekkel: Azinborostyánkősav-,  
Dijódsuccinaminsavaether-, az Asparaginsav aetherjei-  
vel még behatóbban szándékozom foglalkozni.

Végül kötelességemnek tartom Dr. Baeyer Adolf tanár urnak, (ki-  
nek laboratoriumában jelen dolgozatomat végeztem,) úgyszintén Dr. Cur-

tius tanársegéd úrnak, kik munkám folyamatában jóakaró támogatásukkal és tanácsukkal nagy segítségemre voltak, a legmélyebb köszönetemet kifejezmem.

BRANECZKY KÁLMÁN. Adat az óldás tüneményéhez.

A „Vegy. L.“ legutóbbi füzetében „Törvényszerűségek az óldatoknál“ cím alatt megjelent közleményre vonatkozólag bártorkodom egyet-mást megjegyezni.

Le Chatelier-nak a közönséges (nem vegyi) óldás tüneményére vonatkozó tanulmányainak eredményei közül azokat, melyek a hőmérséknek a szilárd testek óldhatóságára való befolyásáról szólnak, csak tartózkodva hihetem általános érvényűeknek.

Nem látszik általános érvénnyel bírni mindjárt az első definitió, mely szerint „azon testek óldhatósága emelkedik a hőmérsékkel, melyek felóldásuknál meleget absorbeálnak.“ Tartózkodással fogadható el e nézet azért, mivel a tapasztalat azt bizonyítja, miszerint igenis vannak oly testek is, melyek bár absorbeálnak is meleget óldásuk közben, mégsem nő óldhatóságuk a hőmérsékkel, hanem — ellenkezőleg csökken. Ilyenek közé tartozik pl. a Jódkalium (JK) és a Brómkalium (BrK), melyeknek vízbeni óldhatósága ez:

Jódkalium-		Brómkalium-	
ból 100 gramm vízben felólvad:			
0°C	mellett	79 gr.	187 gramm.
20°	„	70 „	155 „
40°	„	63 „	134 „
60°	„	57 „	118 „
80°	„	53 „	107 „
100°	„	51 „	98 „

Ha ignoráljuk, — a mint azt Le Chatelier is tette — hogy a halhydrátvíznek vegyi szereplése volna, akkor nehezen állhat meg továbbá az is, hogy „azon anyagok óldhatósága emelkedő hőmérsékkel kisebbedik, melyek melegfejlődés mellett óldódnak.“ Megemlíthetem pl. a Glaubersót, melynek óldékonysága 33°C-on felül kisebbedni kezd, bár felóldása hőmérsék-depressióval történt.

E második pont alá az idézett közlemény a Kénsavasceriumot és a vízment Nátriumsulfátot helyezi, mondván róluk, hogy



„melegebb vízben kevésbé oldódnak, mint a hidegben, s feloldásuknál emelik az oldószer hőmérsékét.“

Hogy e testek emelkedő hőmérsékkel kisebbedő oldhatóságának közvetlen és egyedüli oka a melegfejlődés lenne: az nem áll. A nevezett anyagok vízzel hozatván érintkezésbe, jegecvizet kötnek meg oladási meleg szabaddá tétele mellett. Innen az oldószer rögtöni fölmelegedése. Közvetlenül a halhydrátvíz lekötése után a könnyen olvadó jegecvizet vegy folyóvá lesz s átmegy az oldatba. Ha az így nyert telített oldatot följobb melegítjük, beáll a dissociáció tüneténye, kezdetét veszi a jegecviznek részletenkénti elszakadása, a vegyi kötelékből való szabadulása; az oldatban származván ennek folytán jegecvizben szegényebb s kevésbé oldható vegyek, melyek részben kicsapódni kénytelenek, mivel az oldószer kevesebbet képes megtartani belőlük folyó állapotban, mint az előbbiekből.

A Glaubersó oldékonysága csökkenésének oka nem az oldószer hőmérsékének emelkedése, hanem az, hogy  $33^{\circ}$ -on felül oly Natronsulfátok képződnek belőle, melyek jegecvizben szegényebbek és oldhatlanabbak. Ha a Glaubersó telített oldatát  $33^{\circ}$ C-nál magasabbra emeljük: többé nem csak Glaubersóval van dolgunk! Ezt bizonyítja azon tény, hogyha  $33^{\circ}$ C-ú telített oldatát közel forrpontjáig melegítjük, oly krystályos fehér por csapódik ki, melynek vegyalkata:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; — továbbá ha a  $35^{\circ}$ C-ú oldatból e sőt kijegecztjük, az nem 10, hanem csak 2 molecula jegecvizet fog tartalmazni;  $37^{\circ}$ C-ú oldatból pedig oly Natriumsulfát jeged ki, mely jegecvizmentes s mely többé nem monoklinos prismákban, mint a Glaubersó, hanem apró rhombos pyramisokban jelenik meg.

Hasonlókép áll a dolog a vízment Kénsavasnátriummal és Ceriumsulfáttal is, melyek hogy vízzel való érintkezésük alkalmával halhydrátvizet kötöttek meg, (melyet a hőmérsék emelkedtével újra elveszíthetnek), kitűnik abból, hogy túlhűtött (túltelített) oldataikból csakugyan mint halhydrátvízdús sulfátok ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  és  $\text{CeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) jegednek ki.

A Hydroxydok szintén azért oldódnak melegfejlődéssel, mivel jegecvizet kötnek meg vegyileg ( $\text{BaH}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaH}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrH}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{NaOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{NaOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), mely annyi meleget tesz szabaddá, mintha megfagyott volna, melyet azonban emelkedett hőmérséknél részben újra elveszítene s kevésbé oldhatókká válnak.

Szembetűnőbb a vízment Cuprumsulfát oldódási jelensége; e fehér por oldata mégis lazurkék; miért? mert 5 tömecs jegecsvizet vett fel s mint jegedettt rézvitriol van jelen az oldatban folyó állapotban.

A mi a gypset illeti, erre nézve nem volna érdektelen téltett oldatát 6—7 légköri nyomás mellett vagy 160—170°C-ra emelni; ekkor valószínűleg erős kicsapódás állana be, mi a két tömecs jegecsvíz elvesztésének a következménye lenne. A kicsapódás kis mérve különben már 100°C-nál is észlelhető. Gyspből felold:

100 gramm 0°C mellett	0.24	grammot.
18°	”	0.26 ”
35°	”	0.27 ”
100°	”	0.22 ”

A felhozottak nyomán mondható, hogy a hőmérsék csak növelheti a szilárd test oldhatóságát — bizonyos határig, de le nem szállíthatja; ha nem növeli: valószínű, hogy elértük az illető anyag oldhatósági hőfokának határát, melynél a szilárd test oldatba többé át nem mehet a nélkül, hogy tömecsei physikai összetartásának megsemmisülésén kívül még egyéb változásokat — esetleg bomlást is — szenvednie ne kellessen, — valószínű, hogy többé nem pusztá oldással van dolgunk, hanem chemismussal is.

Minden szilárd test absorbeál meleget oldódás közben; s hogy sok esetben még sem tapasztalhatunk hőmérsékdepressiót, az csak onnan van, hogy már nem pusztán physikai (közönséges) oldással van dolgunk, vagyis hogy az elért hőmérséknél az oldódó anyag és az oldószer egymásra vegyileg hatnak s ez által több meleget tesznek szabaddá, mint a mennyi a szilárd anyagnak tömecseire való szétesését eszközlő munka fejében az oldószertől elvonatott. Ez esetben az oldószer felmelegszik, de nem azért, mivel éppen oldódik benne egyik vagy másik szilárd test, hanem: mert új vegy keletkezett.

Az oldás, szerény véleményem szerint, csak addig volna tekintendő közönségesnek, míg hőmérsékdepressióval jár; ha hőemelkedéssel — vegyi természetűnek.

Budapest, 1885. Augusztus 7.

## B) IRODALMI SZEMLE.

### I. Elméleti, physikai és anorganicus vegytan.

#### 65. A Szénhidrogénoknak, azok Oxydjainak és Chloridjainak Chlórral és Oxygénnel való elégetéséről.

G. Schlegel. Ann. d. Ch. 226. 2. 133.

A chemiai affinitás tana tudvalevőleg azt az elvet állítja, hogy a mi-dőn több test gyakorol hatást egymásra, mindég azon változások lépnek föl, melyek a legnagyobb melegképződést eredményezik s innét az égési meleg mintegy mértéke volna az affinitásnak.

Ezen tétel szerint valamely gáznak, más két olyan gázzal keverve, melyekkel cserebomlás létrejöhet, azon gázzal kellene egyesülni, mely a nagyobbik képződési meleget adja.

Ebből kiindulva Böttsch a Chlór, Oxygén és Hydrogén keverékével tett kísérleteket, melyek a következő tételhez vezettek:

A Chlór, Oxygén és Hydrogén keverékének eldurantásánál csak akkor ég el az Oxygén, illetőleg csak akkor képződik víz, ha a jelenlevő Chlórmennyiség nem elégséges a Hydrogén összes mennyiségével Chlórhydrogéné egyesülni.

Ez a tény pedig a chemiai affinitástannak fönnebb említett tételével egyenes ellentmondásban van, mivel J. Thomsen adatai szerint a Hydrogénnek égési melege jelentékenyen nagyobb, ha ez vízzé, mint hogy ha Sósavvá ég el. Ha ez az égésmeleg valóban mértéke volna az affinitásnak, akkor a Chlór, Hydrogén és Oxygén keverékének meggyújtásánál a Hydrogénnek az Oxygénnel kellene egyesülni, vagy legalább is több víznek, mint Sósavnak kellene képződni.

Böttsch-nek eme feltűnő és érdekes tapasztalata egyúttal a következő kérdésre is vezet:

„Minő égési termények keletkeznek, ha valamely gázalakú Szénhydrogént Oxygénnel és Chlórral durrantunk el? Vajjon a Szénhydrogénből szabaddá váló Hydrogén az Oxygénnel vízzé, vagy pedig a Chlórral Sósavvá egyesül e?“

Ennek a kérdésnek megoldásával Schlegel foglalkozott s megvizsgálta a Methan, Aethan, Propan, Butan, Methyloxyd, Methylchlorid, Aethylchlorid, Acetylén és Szénoxydnak Oxygén- és Chlóros keverékével való égéstermékeit. Az eredmények megerősítik s kiegészítik Böttsch-nek fönnebbi tételét; úgy hogy az következőleg is formulázható:

A Chlór, Oxygén és valamely Szénhydrogén keverékének eldurantásánál csak akkor egyesül az Oxygén Hydrogénnel, ha a jelenlevő Chlórmennyiség nem elégséges a Szénhydrogénben foglalt Hydrogén mennyiségével Sósavvá egyesülni.

Pl. a Methánál, ha a Chlór a Hydrogénhoz képest fölös mennyiségben volt jelen, akkor az összes Hydrogén Sósavvá égett el s semmi víz nem képződött, a következő egyenlet szerint:



S csak azon esetben, ha a Chlór nem volt elégséges és az már nem volt jelen, akkor egyesült a Hydrogén többi része az Oxygénnel vízzé.

K. B.

## 66. A Chrómoxychlorid új előállítási módja.

H. Moissan. Bull. de l'Assoc. des Élèves de M. Fremy. 1885. No. 1.  
Chem. News. Vol. 51. p. 36.

Ha Kénsavtól tökéletesen mentes Chrómsavanhydridet gázalakú Sósavval hozunk össze, vörös gőzök jelennek meg, melyek Chrómoxychloriddá sűrűsödnek. — A hatást hevítéssel gyorsíthatjuk. A szabaddá váló víz a Chrómoxychlorid egy részét elbontja s a kísérlet végén a Chrómsavanhydrid helyén egy vízben oldékony, olajos formájú anyagot találunk, mely még nincsen analysálva. Gázalakú Brómhydrogén és Jódhydrogén, ezen a módon nem alkotnak hasonló Chrómvegyületeket. Absolut száraz Chlór-gáz a Chrómsavanhydridet nem támadja meg.

K. B.

67. Phosphortrifluordibromid (PF<sub>3</sub>B<sub>2</sub>).

H. Moissan. Compt. Rend. 100. No. 21. Chem. News. Vol. 52. p. 11.

Ezt a vegyületet nyerjük Brómnak Phosphortrifluoridra való behatása által. Az előállításnál nedvesség jelenléte gondosan kerülendő. A nyert anyag igen mozgékony, borostyánkőszagú folyadék s levegőn erősen füstöl. Vízzel összehozva, Brómhydrogén, Fluorhydrogén és Phosphorsavképződés mellett, hevesen elbomlik. Csak alacsonyabb hőmérséknel lehet el-tartani, mivel 15°-nál már Phosphorpentafluoridra és pentabromidra bomlik szét.

K. B.

## II. Szerves vegytan.

58. A Cocainról. C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub>.

A délamerikai Erythroxyton Coca cserje hatásos anyagának leválasztásán Wackenroder és Johnston az ötvenes évek elején eredménytelenül fáradozott; Gädeke későbbi kísérletei sem arattak lényegesen nagyobb sikert, s csak Niemann<sup>1)</sup> állított elő 1860-ban a Coca levelekből tiszta állapotban egy új növényi aljat, melyet Cocain-nak nevezett el. Egy másik növényi alj a Hygrin, még későbbben izoláltatott a Cocalevelekből Lossen<sup>2)</sup> által.

A Cocainnak az idegrendszere gyakorolt sajátos izgató hatását, valamint antagonizmusát a Morphiium ellen már régebben ismerték, azonban specificus anæsthetizáló erejét csak a múlt év óta, midőn Koller Bécsben az orvosi közönség figyelmét e tárgyra irányozta, a Cocaint különösen szem- és gégeműtétéknél érzéstelenítő szernek ajánlván, mely czélra egy hasonló természetű anæsthetikum bírása már régóta mélyen érzett szükségét képezett.

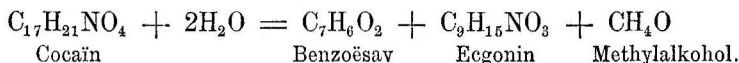
A Cocain, Koller közleménye után, már néhány hó múlva rendkívül keresett czikket képezett, s miután csak csekély mennyiségben állott rendelkezésre, ára magasan felszökött. Sőt megtörtént az is, hogy egyes kereskedők, mint éhség idején a gabonapiaczokon tapasztalni lehet, úgy most a Cocalevek árát kéz alatt, a levelek hallatlan magas ára fölötti

<sup>1)</sup> Annalen d. Chem. Pharm. 114. [213.]

<sup>2)</sup> " " " " 133. [351].

alkudozások közben még magasabbra emelték. Egyidejűleg ezzel régebbi termékek is kerültek a piacra, melyekben alig foglaltatott Cocain (az átlagos tartalom jó levelekben 0.3%), a kereslet pedig folyton nőtt, úgy hogy a Cocain valóságban becsebb lett az aranyból. Ilyen körülmények között a szenvedő szegényebb néposztály az új szer áldásaiban természetesen nem részesülhet, s örömmel kell üdvözölnünk azért azon kísérleteket, a melyeket hallomás szerint Olasz- és déli Franciaországban tesznek a Cocacserje meghonosítása iránt. De másrésztől chemiai téren is történtek már, az aránylag igen rövid idő alatt, mióta a Cocain nagy jelentőségre emelkedett, egyes fontosabb tanulmányok, melyeknek már eddigi eredménye is talán nem igen messze kilátásba helyezi a Cocainnak mesterséges előállítását. Sőt a Cocainnak synthesise már sikerült is folyó év Junius havában Z. d. H. Skraup bécsi kereskedelmi akad. tanárnak<sup>1)</sup>, igaz, hogy csak annyiban, a mennyiben a Cocainnal a levelekben együtt előforduló Benzoyl-Ecgonin aljat methylozás által Cocainná átalakítania sikerült.

Lossen midőn a Cocaint conc. Sósavval főzte (beforrasztott csőben) észrevette azt, hogy a Cocain Methylalkoholra, Benzoësavra és egy új alkaloid aljra  $C_9H_{15}NO_3$  hasad, melynek (ἐκγονος származék, hajtás után) Ecgonin nevet adott:



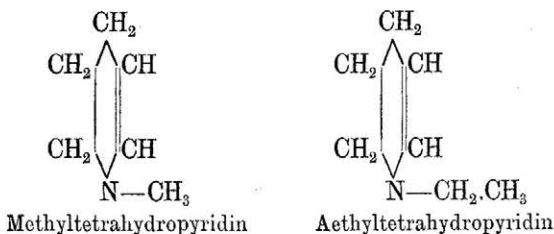
Ezek után magát a Cocaint Methyl-benzoyl-ecgonin-nak lehetett tekinteni.

Időközben E. Merck darmstadti vegyi gyárában (valamint Gehe et Comp. gyárában is) a Cocain előállításánál a levelekből egy eddig ismeretlen, új alkaloidot nyertek, melynek egyrésze physiologiai szerepének megvizsgálása végett v. Fleischl bécsi tanárnak küldetett meg, ki abból Skraup-nak adott egy részletet vegyi vizsgálatra. Egy nagyobb adag az új alkaloidból E. Merck gyáros által a kieli egyetemre W. Merck-nek lett megküldve.<sup>2)</sup> A vegyvizsgálat mindkét buvár kezében ugyanazonos eredményhez vezetett, sikerült ugyanis kimutatniok, hogy az új alj egy Ecgonin derivatum, még pedig Benzoyl-Ecgonin:  $C_9H_{14}NO_3(C_7H_6O)$ . Az új alj conc. Sósav által simán Benzoësavra és Ecgoninra volt bontható. De Skraup még tovább ment. Lossen-nek a Cocainra vonatkozó megállapításait a fönnebbi eredménynyel egybevetvén, valószínűnek találta, hogy a Benzoyl-ecgonint egy Methylcsoport bevitelével — a Cocain és Benzoyl-ecgonin összetétele között  $CH_3$  differencia lévén s a Cocain felbontása alkalmával Ecgonin és Benzoësav mellett (vízfővétel következtében) Methylalkoholt adván — Cocainná sikerülend átalakítania. E célból Benzoyl-ecgonint Methylalkoholban oldott föl és a megfelelő mennyiségű Natriummethylátot ( $CH_3.ONa$ ) és Jódmetylt hozzáadván, csőbe forrasztotta és 3 óra hosszat  $100^\circ$ -ra hevítette. És valóban nyert is Cocaint, azonban csak igen csekély mennyiségben (3 gr. Benzoyl-ecgoninból 0.2 gr. Cocaint), főrésze a Benzoyl-ecgoninnak változatlan maradt, egy más része pedig Benzoësavra és Ecgoninra esett szét. Kísérletével mindazonáltal a Cocain synthesisének kivihetősége (a Benzoyl-ecgoninból) ki van mutatva.

<sup>1)</sup> Monatshefte f. Chemie. 1885. Juli. p. 556.

<sup>2)</sup> Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1885. Juni. p. 1594.

A Cocain Barythráttal hevítve, hasonló bomlást szenved, mint Sósavval (Krant). Ez utóbbi eljárást követték G. Calmels és E. Gossin<sup>1)</sup> s a reakcióban nyert Benzoésavas és Ecgoninbarytóból álló jegeczíthető kettős sót szárazon lepárolták. 130°-ig víz, azontúl, leginkább 210—230° közt, egy átható szagú, olajképű, víz, Alkohol, Aether és Chloroformban egyaránt rendkívül könnyen oldékony alj párolgott át, melynek sósavassója jegeczíthető, Platinchloriddal képezett kettős sója pedig  $(C_8H_{16}NO, HCl)_2 PtCl_4$  összetételű. Ők ez aljat egy Isotropin származéknak tartják, elbonthatósága alapján Aethylaminra s egy nitrogénmentes olajra, midőn sósavas sója fölös Barythráttal lepároltatik, és hivatkoznak ebben a Tropinnal való analógiára, mely tudvalevőleg hasonló behatásnál elég simán Methylamint s egy nitrogénmentes olajat ad. A míg a Tropinek alapanyaga a Methyltetrahydropyridin, úgy ezen Iso-tropin az Aethyltetrahydropyridin származéka lenne:



és pedig a Metholaethyl (vagy Oxymethylaethyl) tetrahydropyridin. Az Ecgonin szerintök ezen Isotropin monocarbonsava, tehát Metholaethyltetrahydropyridincarbonsav, a Cocain pedig az Ecgonin kettős aethere: a Benzometholaethyltetrahydropyridincarbonsavasmethyl.

A Cocain s derivátumai alkotásának ezen felfogása ellen Skraup szót emelt.<sup>2)</sup> Az Ecgonin savtermészetében, saját kísérletei alapján kételkedik s annak csak Phenol jelleget vindikál. Az Ecgonin sósavas sójának száraz lepárlásánál Zinkporral ő is nyert ugyan egy nitrogénmentes, Aetherben oldékony olajat s kis mennyiségben egy aljat, melynek Platin kettős-sója nehezen oldható, de a mely alj semmiesetre sem Aethylamin.

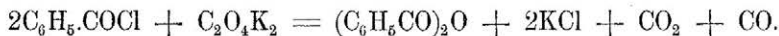
A kérdés tisztázását a közel jövőben várhatjuk.

F. R.

59. A Chloridokban két Clóratómnak egy Oxygénatóm által való helyettesítéséről vízmentes Oxálsav behatása következtében.

R. Auschütz. Ann. d. Chem. 225. 1. 13.

Gerhardt a Káliumoxalátnak az egyaljú savak Chloridjaira való behatása által az illető savaknak Anhydridjeit nyerte. Ha Benzoylchloridot veszünk példa gyanánt, a reakció következőképen megy végbe!

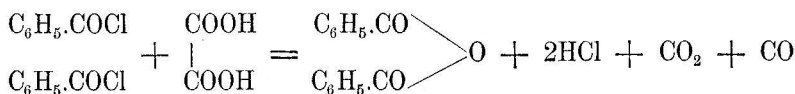


<sup>1)</sup> Comptes rendus. 1885. No. 17. (Aprilis) p. 1143.

<sup>2)</sup> Monatshefte f. Chemie 1885. VII. (Juli). p. 562.

Sokkal kényelmesebbnek látszott ez a reactió, ha a vízmentes Oxálsav a Savchloridok irányában szintén úgy viseli magát, mint a Kálium-oxalát. A kísérlet ezt a föltevést igazolta is.

Ha teljesen vízmentes Oxálsavat főlös Benzoylchloridhoz adunk, úgy már enyhe melegítésnél, mintegy 50°-nál élénk gázfejlődés mutatkozik, midőn Sósav, Széndioxyd és Szénmonoxyd szállnak el s az Oxálsav lassan eltűnik. A reactió befejezése után a tiszta folyadékot rektifikálva, 360°-nál tiszta Benzoesavanhydrid párolog át:



A reactió lefolyását tehát úgy foghatjuk föl, hogy a két molekula Chloridban a két Chlór egy atóm Oxygén által helyettesített.

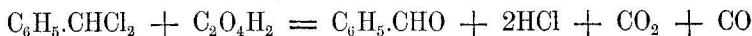
Hasonló eredményt kapunk, ha a kétaljú Succinylchloridot hozzuk össze vízmentes Oxálsavval. A chemiai folyamatban ekkor csak az a különbség lesz, hogy a reactióhoz 1 molekula Savchlorid már elégséges.

Nagyobbszámú Carbonsavchloriddal nem is volt szükséges kísérleteket tenni, mivel ez a két példa elég világosan bizonyítja, hogy a reactió általános érvényű, s az következőképen általánosítható:

Az egyaljú savak Chloridjait vízmentes Oxálsavval hevítve, az illető savnak Anhydridjét nyerjük. A reactiónál 1 molekula Oxálsavra 2 molekula Savchlorid veendő.

A kétaljú savak Chloridjait vízmentes Oxálsavval egyenlő molekulaviszonyban hevítve: a kétaljú savak Anhydridjai keletkeznek.

R. Anschütz megkíséرتette még továbbá, hogy az u. n. Aldehydchloridok (olyan Aldehyde, melyekben az Aldehydekre jellemző Oxygén-atóm 2 atóm Chlórral van helyettesítve) nem mutatnak-e a vízmentes Oxálsavval hasonló magaviseletet, mint a kétaljú savak Chloridjai? Ez esetben tehát az volt várható, hogy az Aldehydchloridok visszaalakúlnak Aldehydekké. S az eredmény valóban ezen értelemben következett be, úgy hogy Benzalchlorid és vízmentes Oxálsavval a reactió következőképen megy végbe:



Kísérletező szerint a vegyfolyamat oly símán folyik le, hogy a Benzaldehyd előállítására az ismert módszerek között ez a legkényelmesebb.

Sőt a reactió akkor is a fönnebbi módon megy végbe, ha a vízmentes Oxálsavval Chlórozott Aldehydchloridot pl. Chlórbenzalchloridot hozunk össze:

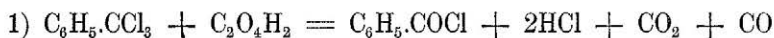


Az utóbbi reactiókat általánosítva, a következő szabályt nyerjük:

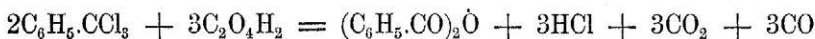
Az aromás Aldehyde Chloridjait vízmentes Oxálsavval hevítve: a Chlorid a megfelelő Aldehyddé változik.

Hátra volt még megkísérteni az Orthosavchloridok reactióját vízmentes Oxálsavval. Ekkor a vegyfolyamat kétféleképen mehet végbe.

Nevezetesen, ha Benzotrichloridot összehozunk vízmentes Oxálsavval, akkor egyenlő molekulamennyiségű Benzotrichlorid és Oxálsav behatásánál azt várhatjuk, hogy Benzoylchlorid keletkezik. Láttuk azonban, hogy a Benzoylchlorid vízmentes Oxálsavval igen könnyen átváltozik Benzoösavanhydriddé. Így azt lehetett gondolni, hogy az anyagokat egyenlő molekulaviszonyban használva is, végső termény gyanánt kizárólag csak Benzoösavanhydridet fogunk nyerni. A reakció azonban azt mutatta, hogy mielőtt minden Benzoylchlorid Oxálsavval Benzoösavanhydriddé átváltozott volna, egyidejűleg a Benzotrichlorid és Oxálsav folyton behatással voltak egymásra s így a reakció terményeiben az elbomlatlan Benzotrichlorid mellett még Benzoösavanhydrid és Benzoylchlorid is fordul elő. A Benzoylchlorid nyilvánvalólag a reakciónak első terménye s a Benzoösavanhydrid a Benzoylchlorid és Oxálsav behatásából keletkezik:



A reakció második módja pedig az, hogyha 2 molekula Benzotrichloridot 3 molekula vízmentes Oxálsavval hozunk össze; a midőn azonnal a megfelelő mennyiségű tiszta Benzoösavanhydridet nyerjük:



Ezekből tehát ismét a következő szabályt állíthatjuk föl:

Az aromás Orthosavchloridokat vízmentes Oxálsavval hevítve, nyerjük az illető aromás Savchloridokat és a megfelelő Anhydrideket.

Theoretikus szempontból a fönnebbi reakciók egyúttal annak bizonyosságára szolgálnak, hogy egy bizonyos meghatározott mennyiségű vízmentes Oxálsavban egy ismeretes mennyiségű víz szilárd halmazállapotban áll rendelkezésünkre, mely az Oxálsav bomlási hőmérsékénél elillan és a különböző vagy éppen a fönnebbi reakciónál felhasználva, sokkal nagyobb mértékben erélyes, mint a közönséges víz.

K. B.

#### 60. A Homochinin synthesise.

O. Hesse. Ann. d. Chem. 226. 2. 240.

Hesse már előbb publikálta, hogy a Homochinin Nátronlúggal való kezelésnél Chinint szolgáltat. Ez legegyszerűbben úgy történik, ha a Homochinin melegített Benzololdatát Nátronlúggal rázzuk. Mivel ezután a Benzololdatban csak egyedül Chinin fordult elő, azért Hesse quantitativ vizsgálat nélkül is azt hitte, hogy a Homochinin tökéletesen Chininné változik és az annak csak egy modificációja. Ezt igazolni látszottak a Homochinin és a Chininnek többféle közös tulajdonságai is.

Paul és Cowley azonban Hesse kísérletét ismételték és azt találták, hogy a Homochinin Natronlúggal igen könnyen Chininné változik ugyan, de csak mintegy felényi mennyiségben és a Homochinin többi része a Nátronlúgban oldva marad és egy sajátos Alkaloidot képez, melyet ők Cuprein-nak neveztek. Újabb vizsgálatnál ezt a tapasztalatot maga



Hesse is megerősítette s egy quantitativ meghatározás bebizonyította, hogy a Homochininből nyert Chininmennyiség 52%-ra rúg, a Cupreïn pedig 48%-ot tesz ki.

A Cupreïn Aetherből kristályosítva, színtelen prismákat alkot; hígított Kénsavban fluorescentia nélkül oldódik; Chlorrral és főlös Ammoniakkal azonban ez is zöld színt ad, ámbár nem oly élénket, mint a Chinin. Savakkal és lúgokkal vegyületeket alkot, melyek közzül pl. a neutrális Sulfátsó vékony, hideg vízben nehezen oldható prizmákban, a Chlorhydrát apró tűkben s a Nátronsó színtelen, selyemfényű jegecsekben kristályosodik. A Homochinin szintén egy ilyenfajta vegyület.

Nevezetesen ha Cupreïnt és Chinint a fönnt említett arányban főlös, hígított Kénsavban oldunk, az oldatot Ammoniakkal kicsapjuk s a csapadékot Aetherrel kirázzuk: az Aetheroldatból Homochinin fog kikristályosodni.

Mivel pedig a Cupreïn a China cuprea-ból elég könnyen előállítható, a Homochinint jövőre czélszerű lesz a jelenleg szokásos eljárás helyett synthetikailag előállítani.

K. B.

#### 61. Az Amidocsoportok direct helyettesítése halogenek által, aromás vegyekben.

S. M. Losanitsch. Ber. d. d. Chem. Ges. 18. 39.

Az aromás Aminok Amidocsoportja mindeddig csak indirect úton, complicált módon, a Diazovegyek közvetítésével volt helyettesíthető. Losanitsch szerint ez közvetlenül megtörténhetik, ha az aromás Aminokra egy Halogénsav és Légenysav keverékét hagyjuk behatni. A helyettesítés akkor ugyan nem megyen egészen simán végbe, (a Halogénvegy mellett még Halogénphenolok is képződnek, továbbá az Amin tetemes része elgyantásodik) mind a mellett egyes esetekben jó szolgálatot tehet a Halogénvegy előállítására.

Losanitsch következő Aminokban hajtotta végre a helycserét:

1) Anilin. Az Anilin sósavas oldatához, mely nagyobb hűtővel összekapcsolt lombikban lett melegítve, apránként concentrált Légenysavat adott. A vegyfolyam a Légenysav hozzáadására igen heves s egy sárga olaj párolog át. Légenysav addig lett hozzáadva, míg az anyag elgyantásodott. Erre az egész vízgőzzel lett lepárolva, miközben a sárga olaj legnagyobb része átment. Az olaj körülbelül a vett Anilin felét képezte s 75% Chlorbenzol és 25% Chlorphenolból állott; a kettő Kalihydrát segítségével könnyen elválasztható. A Chlorbenzol 131—136° közt forr.

Hasonló módon — Brómhydrogénsavat véve Sósav helyett — Brómbenzolt, Dibrómbenzolt (para) és Brómphenolt (ortho) nyert.

Az Anilin jégezetes oldatához továbbá Jódhydrogénsavat s Légenysavat adott s addig melegíté, míg Jódgőzök mutatkoztak s erre a tömeget vízgőzzel lepárolta. Az átmenő olaj főrészben Jódbenzol s kevés Jódphenolból állott.

2) Királyvíznek analog behatásánál Toluidinra (ortho és para) két Chlortoluol lett nyerve (ortho és para). Chlorkresolok nem voltak kiutathatók.

3) Paranitroanilin jégezetes oldatban Királyvízzel főzve, Alkoholból átjégezhető p-Chlórnitrobenzolt adott.

4) Tribromanilin (op. 119<sup>o</sup>) jégezetes óldatába annyi Királyvíz lett adva, míg Chlór fejlődött. Vízgőzzel való átpárlás után Alkoholból ki-jegecztetett a Brómtrichlorbenzol. Ha pedig Brómhydrogénnel készült Királyvizet használt, ez esetben Tetrabrombenzolt nyert. Jódhydrogénsav alkalmazása mellett pedig — hosszabb idei főzés után — Dibromdijodbenzolt.

Még megemlíthető, hogy az aromatikuss Szénhydrogenek is halogenezhetők ezen az úton.

J. K.

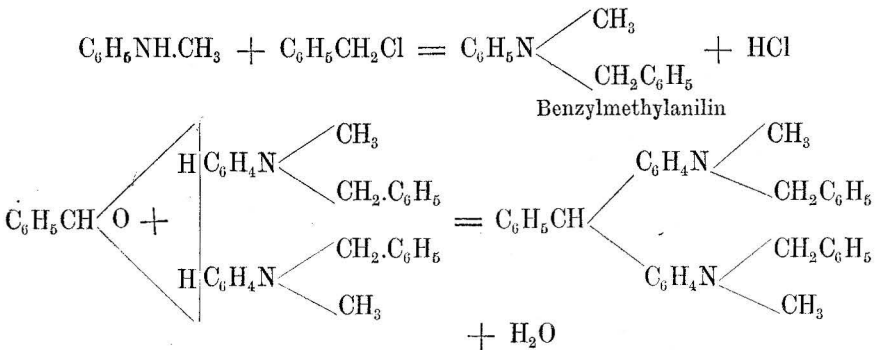
**62. Egy új zöld festőanyagról, Benzylmethylanilinból.**

James H. Stibbins. Journ. Amer. Chem. Soc. 7. 40. — Chem. Centrbl. 1885. 360.

E. és O. Fischer már régebben kimutatták volt, hogy a Benzaldehyd tertiär Aminokkal, pl. a Dimethylanilin-nal vízelvonó anyagok, mint a Chlörzink jelenlétében egyesülni képes és új festőanyagoknak leucoaljai adja. Így nyerték volt a keserű mandolaolajzöldet vagyis a Tetramethylidiamidotriphenylcarbinol leucoalját. Ezen Carbinol azonos a Doe bner-féle Malachit-zölddel, melyet utóbbi Benzotrichlorid és Dimethylanilinból nyert.

Ugyanezt az útat követte Stebbins új zöld festőanyagának előállítására. Kiindulási anyagul választotta az általa Methylanilin és Benzylchloridból előállított Benzylmethylanilint. Ezen új tertiäraj 317—360<sup>o</sup> közt forr, világos sárga s aromatikuss szagú. Belőle 2 rész, 1 rész Benzaldehyddel és 1 rész olvasztott Zinkechloriddal lett elkeverve s ezután vízfürdön melegítve, míg a Benzaldehyd szagja eltűnt. A megolvadt tömeg Natronhydráttal lett kezelve s vízgőzzel lepároltatott a változatlanul maradt Benzaldehyd és Benzylmethylanilin. A visszamaradó tömeg Aetherrel lön kirázva és leszűrve a keletkezett Zinkesapadékról. Az Aether lepárlásánál visszamaradt egy sűrű, sárgás olaj, mely hosszabb állás után sem merevedett meg. Ezen olaj az új zöld festőanyag leucoalja s szerző által Dimethylidiparamidoditolylphenylmethannak neveztetett.

Képződését következő képletekben tünteti elő:



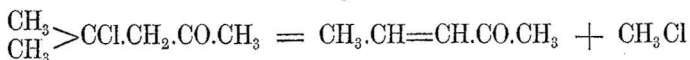
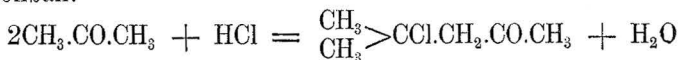
Ha ezen leucoaljra élelyítő anyagokkal hatunk, úgy szép zöld festőanyaggá alakul át.

J. K.

63. Az  $\alpha$ - $\gamma$ -dimethylchinolin és a Cincholepidin synthesise.

E. Beyer. Journ. f. prakt. Chem. 32. 125.

Anilin, Aceton, Nitrobenzol és Sósav egymásra való hatásánál képződik egy  $C_{11}H_{11}N$  képlettel bíró Chinolin alj. Ugyanezen alj nyerhető, ha Paraldehyd, tiszta Aceton s Sósav keveréke lesz melegítve Anilinnak concentrált Sósavas oldatával. A Chinolinvegy forr 264°-nál. Tiszta Aceton és Anilin egymással hevítve nem adnak semmiféle Chinolin aljat; ellenben Paraldehyd s Anilin adják a Döbner-féle Chinaldint. E szerint csak az Aldehyd s Aceton valami condensált terméke, valószínűleg Crotonsavketon eredményezi ez aljat. Ezen Keton képződhetnék a következő vegyfeolyamatokban:



Egészen tiszta Aceton Sósavgázzal hevítve, nem fejleszt Methylchloridot, de a szerző által használt, kevés, elválaszthatlan Methylacetalt  $CH_3.CH \begin{matrix} OCH_3 \\ < \\ OCH_3 \end{matrix}$  tartalmazott, s ilyenből a Crotonsavketon Methylchlorid fejlődés mellett képződhetik.

Magának az aljnak képződését kifejezi e vegyfolyamat:



Ezen Chinolin alj a Pyridin magban tartalmaz két Methylcsoportot  $\alpha$ - $\gamma$  állásban.

Ha Formaldehydet, illetőleg Methylalt Acetonnal keverünk s Sósavval telítünk s erre Anilinnak concentrált sósavban való oldatával hevítjük, egy 255°-nál forró s  $C_{10}H_9N$  képlettel bíró aljat nyerünk, melynek minden tulajdonsága arra mutat, hogy a Weidel, Hoogewerff s van Dorp által tanulmányozott Cincholepidinnal azonos.

Ha feltesszük, hogy a Formaldehydből — melyet a Methylál ad — s Acetonból a Methylvinylketon képződik, úgy következőkben fejezhető ki a reactió :



J. K.

64. A Cholin előjövetele a koplóban.

Peter Griess és G. Harrow. Ber. der deutschen Chem. Ges. 1885. No. 5. S. 717.

A Cholin vagy Neurin  $\begin{pmatrix} (CH_3)_3 \\ C_2H_4OHN \end{pmatrix} OH$  mely több állati testrészeknek, főleg pedig az agyvelőnek soha nem hiányzó alkatrészét képezi, egy uehány növényben is feltaláltatott, legutóbb szerzők által a koplóban. E vegyület előállításánál a következőképen jártak el: tömény vizes koplóforrázathoz, mely kevés Sósavval elegyítettett, Jódnak Jódhydrogénsavbani oldatát adták, mire egy sötétbarna, nyulós csapadék vált le, mely szépen fénylő tűkké meredt s Cholinperjodidnak bizonyult. Ezt az anyalúgtól elválasztva, vízzel főzték, miközben Jód és egy gyantanemű termény kivá-

lása mellett, vízben könnyen oldódó Jódhydrogénsavascholinná alakult át, melyből aztán Ezüstoxyddali kezeléssel s az oldatnak vízfürdön való besűrítése által nyerték a szabad, de még nem egészen tiszta aljat, a Cholin-t.

Hogy vegytisztán nyerjék, aranysoját állították elő, s abból az ismert úton a tiszta aljat. A Cholin vízfürdön bepárolva s exsiccátorban állni hagyva, aljas, felette hygroscopicus jegezes tömeggé szilárdult, mely a levegőn nagy mohósággal Szénsavat nyelt el. Szagtalan, íze keserű s magasabb hőmérséknél felbomlik, Trimethylamint adva. (Wurtz a Trimethylaminból és Aethylenoxydból synthetikus úton elő is állította.) A Cholin Sósavassója is igen nedvszívó tulajdonsággal bír s a levegőn szétfolyik.

Szerzők ezen eljárással a kohlóból 0.02% Cholint nyertek, s hasonló eljárással kimutatták a jelenlétét a sörben is.

G. J.

### 65. Eljárás Thiophen előállítására.

J. Volhard és H. Erdmann. Ber. der deutschen Chem. Ges. 1885. S. 454.

Volhard és Erdmann szerint Borostyánkősavanhidrid és Phosphorötökéneg elegyítése s 140°-ra való hevítése által, hőkibocsátás és H<sub>2</sub>S fejlődés mellett Thiophen áll elő. A párlatot a kellemetlen szagú és nehezen illó idegen anyagoktól Natronlúggal való rázás és fém Natriummal való digerálás és fractionálás által szabadítjuk meg.

Sokkal nagyobb haszonnal dolgozunk, ha Borostyánkősavanhidrid helyett Borostyánkősavnatriumot veszünk. Egy retortába hozzuk a Borostyánkősav és Phosphorötökéneg keverékét s szabad tüzen megkezdjük a hevítést s folytatjuk mindaddig, míg egy ponton barnulás és gázfejlés áll bé, mire a hevítést beszüntetjük. A behatás tartama alatt a görebbel kapcsolatos szedőbe kevés félszilárd anyag mellett könnyű folyadék párolog át, míg a göreb maga sárga jegezes fellengülménnyel vonódik be. A párlatot a félszilárd anyagtól elválasztva, vízfürdőből újból lepároljuk, azután NaOH-al rázzuk s fém Natriummal rectificáljuk. Ez eljárásnál 1 rész Borostyánkősavnatriumra 2 rész Phosphorpentasulfidot kell venni.

G. J.

### 66. Eljárás egy új Resorcinkék előállítására.

R. Benedikt. Monatshefte für Chemie 1884. S. 534.

Benedikt szerint egy új Resorcinkék áll elő Resorcinnak Légenyes-savnatriummal való összeolvasztása által. E célból 55 gr. Resorcint 18 gr. Nátriumnitrittel elkeverve egy lombikban Paraffin fürdőben 130°-ra hevítünk. A tömeg ez alatt erős habzásba jön, Ammoniak fejlődése mellett kék lesz s végre megszilárdul. A megszilárdult anyagot a lombikból kivéve, vízben feloldjuk, megsűrjük s végre az oldatból az új festőanyag Natriumsóját sózás által leválasztjuk, s kevés vízben feloldva, átjegecztjük. Vízben könnyen oldódik piszkos kék színnel, abs. Alkoholban nehezen, Aetherben pedig oldhatatlan s azért Alkoholos oldatából Aether által kék pelyhek alakjában választatik le. Oldatai szép zöld fluorescenciát mutatnak, a mi azonban egy hozzákevert másik festőanyag által idéztetik elő.

A festőanyag Natriumsójának vizes oldatából savakkal elegyítésnél sötétvörös pelyhekben válik le a szabad festőanyag, mely Alkoholban könnyen

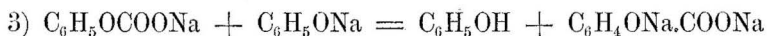
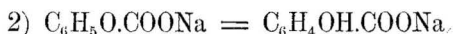
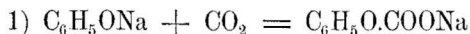
nyen oldódik s ezen oldatából víz által újból kiválasztható. Tömény Kénsavban kék színnel oldódik fel. Zinkliszttel Alkáliák jelenlétében redukálható, de a leszűrt oldat a levegőn újból kék lesz, oxydálódik. Ezen magatartása folytán különbözik a Weselsky-féle Diazo-resorcintól, a mennyiben ez utóbbi a reductió és újbóli oxydatió folytán Diazo-resorufinná alakul át, melynek oldata carmoisinveres s cinoberveres fluorescentiával bír.

G. J.

### 67. Adat a Kolbe-féle Salicylsav synthesishez.

R. Schmitt. Journ. für prakt. Chem. N. f. Bd. 31. p. 397.

A Kolbe-féle Salicylsav előállítás tudvalevőleg a Szénsavnak Phenolnatriumra való behatására van alapítva. Ha Phenolnatriumra Szénsavat vezetünk, az nagymértékben nyeletik el s a tömeg magasabb hőmérsékre való hevítésénél szabad Phenol eltávozta mellett visszamarad a Dinatriumsalicylat:  $C_6H_4\overset{ONa}{COONa}$  — Eddig azon föltevés, hogy a nevezett két anyag egymásra való hatásánál Phenylszénsavasztrium  $C_6H_5O.COONa$  áll elő s ez adja a hevítésnél a Salicylsavasztriumot, kísérletileg nem volt bebizonyítva. R. Schmitt-nek sikerült most e bizonyítékot meghozni. Ő a Szénsavnak a Phenolnatriumra való behatásánál minden nedvességet és hőt kizárván, tényleg e föltételezett  $C_6H_5O.COONa$  Phenylszénsavasztriumhoz jutott, mely zártcsövekben 120—130 frtra hevítettvén, a vele isomér Salicylsavasztriummá alakul át, csaknem quantitative; Phenolnatriummal pedig magasabb hőmérséknél, Phenol felszabadulása mellett, Dinatriumsalicylátot ad. Ezen folyamatok a következő egyenletekben fejezhetők ki:



Ezen észleletnek meg van a praktikus haszna a Salicylsav előállításánál, mert ha tökéletesen száraz Phenolnatriumra Szénsavat vezetünk s erre hevítjük, egy tömecs Phenolnatrium megtakarítása mellett jutunk el egyenesen a Mononatriumsalicyláthoz.

G. J.

### III. Analytikai vegytan.

#### 94. Gázelemzés alacsonyabb nyomásnál.

L. Meyer és K. Seubert. Ann. d. Chem. 226. 1. 87.

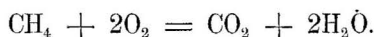
A szénben gazdagabb gázoknak a Bunsen<sup>4</sup>féle eljárás szerint való elemzésénél, az explosió gyöngítése végett, levegő alakjában bevitt, gyakran igen nagy mennyiségű Nitrogén jelenléte általában kényelmetlen s azon fölül az elemzés pontosságát is veszélyezteti, mivel nehéz azt a pontot eltalálni, melynél semmi Nitrogén nem oxydálódik, a gyúlékony gáz pedig tökéletesen elég.

Czélszerűnek látszott tehát a gázanalízisnél azt a már régebben ismeretes körülményt fölhasználni, mely szerint a gyúlékony gázoknál az explosió élénksége a nyomás csökkentésével jelentékenyen alászáll, sőt bizonyos határon túl a gyúlékonyság egészen megszűnik. Ebből a tényből kiindulva, L. Meyer és K. Seybert egy olyan eudiometert szerkesztettek, melynél egy közlekedő nagyobb higanytartó segítségével a nyomást tetszés szerint nagyobbítani vagy csökkenteni lehetett.

A készülék használhatása végett meg kellett állapítani ezután a különböző gázokra nézve ama higitási fokokat, melyeknél a készülék veszélyeztetése nélkül és indifferens gáz bevitele nélkül tökéletes eldurantás hozható létre. Szerzők egy bizonyos számú Szénhydrogént, valamivel több, mint azok teljes elégésére megkívántató Oxygénnel keverték s a kellő leolvasások után, előbb erősen kisebbitett s később lassan növekedő nyomásnál a keverék gyúlékonyságát vizsgálták, míg a kellő hatáspont megállapítható volt. Azok a számok, melyek az explózióhoz szükséges nyomást jelentik, némileg változók, mivel az eldurantásnál használt szikra korántsem volt mindig egyenlő; annak nagysága pedig az explózióra természetesen befolyással van.

Az elősorolandó gázok az eldurantásnál mindannyian nedves állapotban, azaz megnedvesített eudiometerben voltak. Az eredmények a következők:

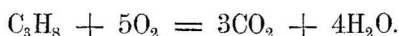
1) Methan,  $\text{CH}_4$ . Ennek a teljes elégésére 2 térf. O szükséges, a következő egyenlet szerint:



A keverék 1 térf.  $\text{CH}_4$ -ra 2.297 O-t, tehát elegendő többletet tartalmazott.

Többszöri kísérletből az következik, hogy az elemzéshez körülbelül 140 mm. nyomás szükséges, midőn a meggyulás már kis szikra által is létrejön.

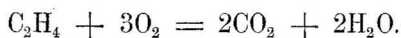
2) Propán,  $\text{C}_3\text{H}_8$ . A Propán teljes elégéséhez 5 térf. O kívántatik:



A keverék 1 térf. Propánra 5.645 O-t tartalmazott.

Az elégésre körülbelül 80 mm. nyi nyomás szükséges, hogy az explosió csöndesen történjék meg.

3) Aethylén,  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Elégésére 3 térf. O kívántatik:



A keverék 1 térf. Aethylénre 3.539 térf. O-t tartalmazott.

Gyengébb szikránál az Aethylén-oxygén keverék 70—80 mm. nyomás mellett, biztosan explódál.

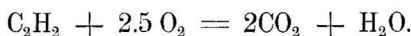
4) Propylén,  $\text{C}_3\text{H}_6$ . Elégésére 4.5 térf. O szükséges:



A keverék 1 térf.  $\text{C}_3\text{H}_6$ -ra 4.747 térf. O-t tartalmazott.

80 mm. nyomásnál a mérsékelt explosió azonnal létrejön.

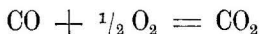
5) Acetylén,  $C_2H_2$ . Elégésére 2.5 térf. O szükséges:



A keverék 1 térf.  $C_2H_2$ -re 3.244 térf. O-t tartalmazott.

Az Acetylén 40—50 mm. nyomásnál tiszta Oxygénnel is veszély nélkül explóvál, míg a Bunsen-féle eudiometerben jelentékeny túlmeny-nységű Nitrogén mellett is a csövet könnyen szétrepeszti.

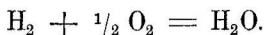
6) Szénoxyd, CO. Ennek elégésére  $\frac{1}{2}$  térf. O kívántatik:



A keverék 1 térf. CO-ra 0.528 O-t tartalmazott.

Az eldurranásra körülbelöl 230 mm. nyomás szükséges.

7) Hydrogén,  $H_2$ .



Hydrogén-Oxygén keverék gyanánt az elektrolytikus úton előállított durranógáz használtatott.

A kísérletek szerint 49.2 mm. nyomásnál semmi hatás nem jött létre; 70.5 mm. nyomásnál észrevehető fénytűnemény mellett részleges explosió állott be, azonban csak a szikra többszöri áticsapásánál; azaz a gáznak egyrésze elégetlenül maradt és csak a nyomásnak 72.2 mm.-re való növelésével és új szikra áticsapásánál állott elő teljes elégés. A tökéletes elégésnél, mint várni lehetett, a gázkeverék teljesen eltűnt.

Az utóbbi körülményt újabb kísérlet is igazolta. 70 mm. nyomásnál a durranó gáznak csak  $\frac{3}{4}$ -ede tűnt el s az utolsó negyed csak akkor, ha a nyomás a fönnébbi magasságra emeltetett.

Ez a sajátságos tűnemény kétségtelenül a Hydrogén rendkívül nagy melegvezető képességében leli magyarázatát, a minek következtében az elégésnél származó jelentékeny meleg daczára, a ritkított gáz oly gyorsan lehűl, hogy a hőforrástól bizonyos távolságra a hőmérsék az égéshez szükséges hőfok alá sűlyed.

Bunsen szerint a durranógáz Oxygénnel keverve többé nem explóvál, mihelyt a durranó gáz százaléktartalma 8.66% alá (717 mm. nyomásnál) sűlyed. Ez a határ 70 mm.-nyi partiális nyomásnak felel meg s összesik a tiszta durranógázra talált határponttal. Hogy Bunsen kísérleténél az elégés tökéletes, L. Meyer és Seybert-nél pedig az csak részleges, az azt bizonyítja, hogy a gázoknak nyomáscsökkentés által való higitása az égés élénkségét még erősebben szállítja alá, mint az Oxygénnel való egyenlő mértékű higitás.

Miután a különböző gázokra a fönnébbi higitási határpontok megállapítottak, kísérletezők azokkal nagyobbszámú elemzést vittek végbe és pedig összehasonlítás végett mind az új mód szerint, mind pedig a Bunsen-féle levegőhözadási mód szerint.

A nyert eredmények azt mutatják, hogy a nyomáscsökkentési módszer épen oly kielégítő eredményeket ad, mint a Nitrogénnel, illetölég levegővel való higitási módszer; sőt azon előnyvel bír, hogy az utóbbinál

gyorsabban vihető ki s azok a hibák is elkerülhetők, a melyek a Nitrogén jelenlétéből származó majd gyorsabb, majd tökéletlenebb elégésen alapúlnak.

K. B.

#### 95. A Digitalin új reakciója.

Ph. Lafon. Compt. Rend. 130. No. 23. — Chem. News. Vol. 52. p. 35.

Ha a Digitalin nyomait egy rész tiszta Kénsav és egy rész Alkohol keverékével kezeljük és egy csepp Vaschloridot adunk hozzá, szép zöldeskék színezet mutatkozik, mely pár óráig állandó marad. Legjobban úgy nyerjük ezt a hatást, ha a kémleléshez csak igen csekély mennyiségű Digitalint veszünk, azt az Alkohol-Kénsav keverékkel igen csekélyet nedvesítjük meg, az egészet gyengén hevítjük, míg bizonyos sárgás színárnyalat jelentkezik és a hígított Vaschloridot most adjuk hozzá.

K. B.

#### 96. Színmérő (colorimetrikus) módszer a Vas csekély mennyiségének quantitativ meghatározására.

A. Thomson. Chem. News. Vol. 51. p. 259.

Csekély mennyiségű vas quantitativ meghatározására igen jól felhasználhatjuk a Ferrid-sóknak ismeretes Kaliumthiocyanat reakcióját. A módszer majdnem minden esetben használható, mivel csak ezüst és réz, némi esetben Kobalt az egyedüli fémek, melyek a vassal keveredve szoktak lenni. Az elemzés kivételére az anyagnak egy lemért mennyiségét savban föloldjuk; a túlmennyiségű savat főzéssel elűzzük, a vasvegyületet, ha szükséges, Kaliumpermanganattal Ferrid-sóvá Oxidáljuk s végül az oldatot 1 literre fölhígítjuk. Két egyenlő nagyságú hengerüvegbe 5 cc. Só- vagy Salétromsavat (1 : 5) és 15 cc. Káliumthiocyanat oldatot (40 grm. 1 literre) öntünk és az egyik hengerbe a kémleendő folyadékból egy megmért mennyiséget adunk; mindkét hengerüveg destillált vízzel egyenlő magasságra levén megtöltve, a másikhoz olyan Ferrid-só-oldatot adunk, mely cmterenként 0.0001 gr. vasat tartalmaz és pedig ezt addig adjuk a hengerbe, míg a kémleendő folyadék által előidézett színezethez hasonló színezetet nyerünk.

K. B.

#### 97. A Vinolin felismerése.

E. Chiappe. L'Orosi. 7. 395. — Chem. Centrbl. 1885. 366.

A Vinolin mint apró jegeces, piszkos vörös por jön elő a kereskedésben s a bor festésére használtatik; habár arsenmentes, mégis ártalmas hatású. Következő módon könnyen felismerhető: A megvizsgálandó bor egy próbájához ólomecetet adunk. Vinolin jelenlétében czinoberszínű csapadék keletkezik, a csapadék felett színtelen folyadékkal; ugyanily körülmények közt Fuchsin carminvörös csapadékot ad, vörös folyadékkal, a természetes vörös bor pedig kékesszürke csapadékot, színtelen folyadékkal. A gyanús bor egy másik részletéhez Kénsavat adunk és zinklemezt állítunk be. — Ilyenkor a természetes bor nem mutat színváltozást, a Fuchsinnal festett sárga lesz és a Vinolinnal színezett a Methylanilin violaszínét veszi fel. A Vinolin, G a b b a szerint, három Anilin-festék keveréke.

J. K.



## 98. A Halogének meghatározása szerves testekben.

Zulko vszky. Monatshefte für Chemie. 1885. 447.

Szerves testekben előforduló Halogének mennyileges meghatározására Zulko vszky és Lepéz a múlt évben közöltek egy eljárást (l. Vegyt. L. II. k. 237), mely azon tényen alapúl, hogy Halogén tartalmú szerves testek elégetésénél a Halogének vagy mint szabad elemek, vagy Hydrogénnel vegyülve lépnek fel s így mennyiségük egyszerű módon meghatározható. A Jódvegyületekből a Jód teljesen szabad alakban válik ki s jodometrikus úton mérhető. A Brómvegyületekből 95—99%-a a Brómnak szabad állapotban, a többi Brómhydrogénsav alakjában válik ki. Ámde épen e körülmény miatt annak meghatározása jodometrikus úton már nem történhetik. Az égési terményeket Hydrogénsuperoxyd ammoniákos oldatába kell vezetni s az így keletkezett Bromammoniumból a Brómot ezüstóddal kicsapni. Chlórtartalmú testek elégetésénél az égési termények még kevesebb szabad Chlort tartalmaznak s így itt is elnyelő anyagúl Hydrogénsuperoxydot kell használni. Zulko vszky most újabb kísérleteket tett eljárásának tökéletesbitésére.

Legelsőbben azt találta, hogy a Brómvegyek elégetésénél képződő Brómhydrogénsav elegendő platinozott quarcz által teljesen felbontható s ennek folytán az elégetésekhez hosszabb csövet vesz s azt következőleg tölti. A cső végébe, mely a kemenczéből kiér, 2—3 borsó nagyságú quarczdarabot, azután pedig asbestdugót tesz; erre a csőnek 45 cm. hosszát öt százalékos platintartalmú quarczszal tölti meg s végébe egy összesodort platinlemez helyez el. Az így előkészített cső aztán használható nemcsak Bróm (és természetesen Jód), hanem Chlórtartalmú anyagok elégetésére is.

Az elnyelő készülék körülbelül 60  $\square$  cm. térfogatú lombikból áll, a mely a gázt bevezető csövön kívül egy második, üvegyapotot tartalmazó csóval van ellátva, s a melyen keresztül — a lombik dugóját kissé megnyitván — 30 cc. Jódkaliumoldatot tölt be.

A folyadék betöltését azért kell nyitott lombiknál eszközölni, nehogy a beszorult levegő benyomja a folyadékot az égető csőbe.

Az égetés maga az első közleményben leírt módon történik. Az Oxygén bevezetésére vonatkozólag azonban egy módosítást ajánl. Az Oxygénből 25 cm.-nek kell percenként behatolni, azért szükséges egy készüléket beigatni, mely az Oxygénáram mérését lehetővé tegye. E készülék egy kis üveghengerből áll, mely 3 fűrésű dugóval van ellátva. Egyik nyílásába tesszük a gázt bevezető, a másikba a kivezető csövet, a harmadikba pedig egy kis manometercsövet (kétszer U alakúlag hajtott cső). A hengert megtöltjük félig Kénsavval, mely az Eleny megszáritására szolgál. A manometerbe egy nehezebben illanó Szénhydrogént pl. Toluolt teszünk. Ezután meg kell jegyeznünk a manometer állását, midőn a készüléken percenként 25 köbc. Oxygént hajtunk át. Ha egyszer ismerjük a nyomást, mely szükséges, hogy az egész készüléken keresztül percenként 25 cc. Eleny vezetessék, akkor a manometer jelzése szerint az egész eljárás alatt szabályozhatjuk úgy a gázáramot, hogy ezen nyomás folytonosan fenntartassék.

Egy más újítás, a melyet szerző közöl, 80—180° forrponú folyadékok elemzésére vonatkozik. A folyadék lemérésére és bevételére a csőbe egyik végén beforrasztott s csúcsba kihúzott 2 mm. átmérőjű és 13 ctm.

hosszúságú csövet ajánl venni. A folyadéknak a csőbe töltése hosszú pipettával történik. Hogy mérés alatt ne párologjon el a folyadék, a cső nyílása Kautschukkáppal lefedendő. A csőnek az égető csőbe tétele következőkép történik. Egy porcelláncsónak egyik végét platinsodrony vagy lemezzel kötjük át, s a csővecske beforrasztott végét a sodrony alá dugjuk s csónakostól együtt to'juk be.

A Zulkovszky eljárása szerinti elemzésnél ha több égetést esz-közlünk egy csőben egymásután, olykor azt tapasztaljuk, hogy a cső felhevítése alatt, midőn Oxygént vezetünk be, az absorbtió készülékben levő Jódkaliumóldat szalmasárgára színeződik. Ez az előbbeni elemzésnél a csőben visszamaradt Brómnyomoktól származik. Ezen tünetemény akkor szokott beállani, ha a hevítés és az Oxygén bevezetése az előbbi elemzésnél nem tartott kellő ideig. Még gyakrabban bekövetkezhetik ez Chlórvegyek elégetésénél. Az így visszamaradt Bróm vagy Chlór mennyisége azonban oly csekély, hogy nem teszünk hibát, ha azt tekintetbe nem vesszük, különösen akkor, ha egymásután több elemzést teszünk, mert az első elemzésnél visszamaradt Halogenmennyiséget a második elemzésnél megkapjuk, emezét a harmadiknál stb.

A Chlór meghatározása jodometrikus úton nem lehetséges, mivel a Chlór nagyobb része Sósav alakjában száll el s azért itt a régebbi közölt Hydrogénsuperoxyd methodust kell követni vagy pedig a Volhard-t-féle titrálást, vagy végül a súlyelemzés ismert eljárását.

*Nyiredi G.*

#### 99. A sör savtartalmának meghatározása.

A. Bertschinger. Bericht an die Gesundheits Commission der Stadt Zürich 1885.

A. Bertschinger szerint a sör savtartalmát akkép határozhatjuk meg legbiztosabban, hogy 10 cm. Szénsavtól megfosztott sörhöz 10 ccm.  $\frac{1}{10}$  norm. Natronhydrátot adunk, s lakmus alkalmazása mellett  $\frac{1}{10}$  norm. Kénsavval retitráljuk. A schweiczi sörök 0.12—0.22% szabad savat tartalmaznak, Tejsavra számítva.

*G. J.*

### IV. *Physiologiai vegytan.*

#### 19. A Koch-féle microb tenyészfolyadékából előállítható alkaloid anyagról.

A. Gabriel Pouchet. Comptes rendus. Cl. (1885. Aug.) p. 510.

A cholera betegek ürülékében Pouchet a múlt évben egy alkaloid természetű, csekély állandósággal bíró anyagot talált, mely az emberi és állati szervezetre igen heves mérég gyanánt hat. Most megvizsgálván a Koch-féle Kommabacillus tenyésztő folyadékát, ebben is kimutatott egy, noha csak igen csekély mennyiségben kivonható cseppfolyó alcaloidot, mely tulajdonságai (szaga, változékonysága, állatokra gyakorolt mérgező hatása) után ítélve, a cholera betegek ürülékeiben előfordulóval ugyanazonosnak látszik.

Mindenesetre figyelmet fognak érdemelni további kísérletei, melyeket nagymennyiségű tenyésztő folyadékkal szándékozik végrehajtani, s melyekből, ha fönnbbi eredményét megerősítenék, a Koch-féle bacillus sokat vitatott betegítő szerepére következtetést vonni lehetend. Szándékában van

azonkívül más pathogén micro-organismuskok tiszta tenyésztő folyadékait is hasonló irányban vizsgálat alá venni s az azokból esetleg kivonható alkaloidákat chemiai és physiologiai szerepükre nézve tanulmányozni.

Ugyancsak ő volt az, a ki már 1880-ban a normál vizeletben is kimutatott alkaloid-féle anyagokat, s részint egyedül, részint Brouardel társaságában eszközölt vizsgálatokban, hogy bizonyos betegek vizeletében különböző természetű és különböző mennyiségű alkaloid anyagok lépnek föl, és pedig a vizelet útainak teljes épsége mellett is.

Hasonló irányban tett kísérleteket A. Villiers is (Bulletin de la soc. chim. de Paris. 1885. (T. XLIII). p. 98 és 466.), a ki choleraában, továbbá kanyaróra következett broncho pneumoniában és diphteritisben elhaltak szerveiből, erős toxicus hatású és határozottan alkaloid jellegű vegyeket (ptomainek?) állított elő.

*F. R.*

## 20. Az emésztés befolyásolása az élvezeti szerek által.

Masanori Ogáta. Archiv für Hygiène 3. 204.

A fontosabb élvezeti szerek hatását a gyomorbeli emésztés folyamára Masanori Ogáta a müncheni egészségügyi intézetben tanulmányozván, a következő eredményekhez jutott:

1. A víz, szénsavas víz, a théa és kávé mértékletes mennyiségben élvezve, nem zavarják az emésztést.

2. A sör, bor és a pálinka kezdetben (míg felszívódnak) jelentékenyen hátráltatják az emésztési processust, és pedig a sörnél az Alkohol mellett a vonat anyagok is hatnak, a mi megegyezik azon tapasztalati tényvel is, hogy a sör az emésztést erősebben akadályozza, mint a sörrrel egyenlő mennyiségű Alkoholt tartalmazó bor hasonló nagyságú adagja.

3. A cukorfélék (nádcukor, szőlőcukor egyaránt) lényegesen hátráltatják az emésztést.

4. Ellenben a konyhasó azt tetemesen gyorsítja.

Kísérleteiből azonban azon fontos kérdésre tájékozás nem nyerhető, vajon hasznos-e a szervezetre nézve, ha a tápanyagok felhasználásuk helyeire lasabban juttatnak el, vagy pedig az emésztés folyamatának meglassítása bizonyos kártékony hatást gyakorol-e a szervezetre, mely pathalog állapotok kifejlődését eredményezheti.

*F. R.*

## 21. A relatív nedvesség és hatása az emberre.

Hermann Reinhard. Archiv f. Hygiène. 3. 183.

A föld különböző részeiben tett tapasztalatok és észleletek alapján jogosan következtethető, hogy a lég száraz volta az emberi szervezetre általában véve kedvező hatást gyakorol, a jól érzést és az egészséget előmozdítja, és pedig úgy a forró égőv alatt, mint a hidegebb tájakon. Főhatása mindenekelőtt abban nyilvánul, hogy megkönnyíti a főlöleg meleg elvezetését a testről, előmozdítván a párolgást a test fölületén s eképen lényegesen hozzájárul az egyensúly fönntarthatásához a melegképzés és melegvesztés között. Túlságos melegvesztésnek az ember elejét veheti czélszerű ruházat által, melyben, mint P e t t e n k o f e r kimutatá, úgy érezzük magunkat, mintha szélsendben s 24—30° nyi hőmérsék mellett, a szabad légkörben

tartózkodnánk. Természetes, hogy az égaljhoz mérten kell megválasztva lennie a ruhának. Czélszerű, különösen kevés egymásfölötti rétegből álló ruházat a víz elgőzölgését a test felületéről nem akadályozza, sőt inkább némileg előmozdítja. Az elgőzölgéssel járó melegveszteséget a bőr idegei nem érzik miután az a ruha permeabilitása folytán annak külső felére helyeződik át.

A levegő magas relatív nedvessége ellenben kevésbé kedvező a szervezetnek. Megakadályozza a párolgást a test felületéről és ezzel a szükséges melegelevonást, az egyensúly a test hőökonomiájában megzavaratik s ennek következtében az ember munkaképessége is tetemesen le lesz fokozva. Különösen áll ez a forró égöv tartományaira. A hidegebb tájakon ellenben a ruházat átnedvesedése és a ruházatnak ennek következtében emeltebb hővezetőképessége, kártékonyan befolyásolja a test melegének normál kiegyenlítését és azzal az egészséget.

Erős légmozgás, az igen száraz vagy igen nedves levegő hatását a szervezetre lényegesen módosítja és pedig többnyire nem kedvező értelemben.

F. R.

## V. Vegytani technologia.

### 67. Az aczélnek nyomás által való keményítése.

Clemandot. Österr. Ztschr. 33. 127. — Chem. Centrbl. 1885. 364.

A nyomás által való keményítés abban áll, hogy az aczél fel lesz hevítve, míg a cseresnyevörös ízzást eléri s ekkor vízsjátóval  $\square$  ctm.-ként 1000—3000 kgrnyi nyomásnak tétetik ki. Az ily módon készült aczél a sajtó nyomó lemezei közt hül ki s ugyanazon szerkezetet mutatja, mint a gyors lehűlésnek kített aczél, különösen finom szemcsés, nagyon kemény s erősen szívós. Carnot bányamérnök egy a „Société de l'Encouragement“-hoz intézett jelentésében a Clemandot-féle aczél keményítési eljárásnál mutatkozó tüneteményeket az összenyomatás és kihülés együttes hatásából magyarázza. Az egyik helyettesíti a kovácsolást vagy hengerelést, a másik a gyors lehűlést (Tempern).

Az eddigi eljárásokkal, a vas kalapácsolása és hengerelésével (Walzen) a vasrészekkének összenyomatását s az egész tömegnek erősebb összetartását s homogenitását csak kevésé sikerül elérni, mivel ezen eljárásoknál a hatás igen rövid ideig tart, úgy hogy a vas csaknem ugyanazon kristályos szerkezetet veszi fel ismét, mintha kezelés nélkül, nyugodtan hült volna ki. A hydraulikus sajtó hatása ugyan nem oly erős, mint a nehéz kalapács ütése, de minthogy az egész kihülés folyama alatt tart, a vasrészeknek teljes összeforradását eredményezi, s az így készült aczél nagyobb ellenállási képességgel és rugékonysággal bír.

Az ízzó fémnek gyors lehűtése a vas- és szénrészekké bensőbb összefüggését segíti elő vagy tartja fenn, míg a másodlagos hatás, a felület gyors lehűlése és összehúzódása lezárja a bensőbb részeket és így a kovácsoláshoz hasonló hatást idéz elő. De itt ismét nagyobb vastömegek mellett azon hátrány áll elő, hogy a külső réteg már megkeményedett, míg a bensőbb részek még forrók és kiterjedtebbek, s azért — ezeknek hosszabb idő alatt bekövetkező kihülésénél — összehúzódásukkal nem tarthat lépést, minek következtében moleculárfeszély áll elő, mely a fém szívósságát

kártékonyan befolyásolja, míg másrésről a nagyobb térfogat a sűrűséget is leszállítja.

Ezen hátrány kikerülhető a sajtolás és a sajtóban való kihülés által, mely a fémes érintkezés miatt egyenletesebben is történik.

A mi a fennebb leírt módon keményített aczélnak delejje való átalakítását illeti, úgy a kísérletek azt mutatták, hogy nehezebben veszi fel a delejes állapotot, de ezt azután több ideig tartja meg, mint a rendes aczél.

J. K.

### 68. Linoleum.

Globeck. Ind. Bl. 22. 125. Chem. Centr. 1885. 365.

A Linoleumszönyegek az ipar ezen ágában egy évtized előtt valóságos forradalmat idéztek elő s kiváló tulajdonságaiknál s aránylagos olcsóságuknál fogva azóta igen nagy tért hódítottak. A drága, romlandó s a mellett állandó porfészket képező gyapjú s egyéb szönyegek helyettesítéséről valamely más anyag által, mely tartós, könnyen takarítható, rozshővezető, hanggyengítő, ruganyos és — olcsó legyen, úgylátszik, először Tylor gondolkozott behatóbban s némi eredménnyel is. 1856-ban Angliában Kautschuk és fűrészpor compositióval tett kísérleteket, de az eredmény még nem volt kielégítő. Egy évvel reá a fűrészpor helyett őrlött parafát vett keverékéhez, s hasznavehetőbb, de még igen drága compositiót nyert. 1858-ban Walton besűrített lenolajból, parafából, gyantából és Kautschukból álló compositióval lépett föl, mely 1862-ben a londoni kiállításán az első díjra méltatott. Ezen compositióból minden erősítés vagy alzat nélkül készítette eleintén szönyegeit, de már 1863-ban durva szövetalzatot használt, miáltal szönyegei sok tekintetben nyertek. — A drága Kautschukot 1874-ben sikerült teljesen a keverékből kihagyni. Walton ez évben Charles Tylorral (nem a fönnebbivel) szövetkezett a csak lenolaj és parafából álló (juteszövet alzattal ellátott) „Linoleum“ szönyeg gyártására. Találmányuknak gyakorlati hasznavehetősége mellett szól azon körülmény, hogy czikkeik consuma néhány év alatt 300-szorta növekedett. Hetenként eleintén 400 □ metert gyártottak, míg jelenleg 170 ezer □ metert.

A Linoleumot több czélra használják. Leginkább szönyegeknek lakásokba, folyosókra, lépcsőkre, azonkívül a kések takarítására szolgáló készülékekhez (évente e czélra mintegy 20,000 kgr.), továbbá czipők (főleg reggeli czipők) talpalására (naponta átlag 200 pár készül) stb. Hogy igen tartós, az kétségtelen, így pl. a berlini muzeum egy lépcsőjét 5 év előtt látták el egy Linoleumszönyeggel, mely ma is csaknem újat mutat, pedig a szönyegen évenként átlag 3 millió ember haladott el. A Linoleum továbbá a víz behatásának tökéletesen ellenáll s azt nem bocsátja át. Jó tulajdonságai mellett ára sem igen magas s a kiállításához képest □ méterenként 1.80—3.60 frt között váltakozik.

Berlin mellett Rixdorfban a „Deutsche Linoleum und Wachstuch Kompagnie“ gyárában a Linoleumszönyegetek következőleg készítik:

A parafatörmelléket elevator segítségével egy szitába hozzák, hol a portól megszabadúl, innen egy excelsiormalomba kerül, mely durvára megtöri. A felaprózott tömeg ezután kövek között finom szeművé őröltetik (a finom por nem használható). A szemcsés parafalisztet erre besűrített, kocsonyaszerű lenolajjal keverik össze s fűtött hengerekkel többszörösen

átdagasztatják, mire egy mintegy 600 mázsát nyomó hengermű közzé jön, melynek két hengere szintén fűtött. Ugyane hengerek közzé jön föl alúl-ról a leendő szőnyeg alzatát képező juteszövet, melyre a Linoleumanyag felhalmozva s a felső henger által a megadott vastagságban egyenletesen elosztva és rásajtolva lesz. A hengerek között a szőnyeg fadobokra kerül s ezekről az erősen fűtött szárítókamrába ér, hol mintegy 3 hétig függve marad. Végre fahengerekre fölsavarva, a nyomtatóterembe hozzák, a hol a dessint olajfestékekkel — egészen 12 színig — sárgaréz betétekkel bíró, keményfa mintákkal reányomják. A festék megszáradása után fölvágják, rendszeren 2 meter szélességű szalagokra, és körülbelől 150 klgr. súlyú hengerekké fölsavarva hozzák a forgalomba (kisebb szőnyegek, futószőnyegek stb. is készíttetnek). Egy darab hossza egészen 300 meterig terjedhet.

F. R.

### 69. Vizes Szénkénególdatok előállításása a Sulfoleatok segítségével.

Pol. J. 255. 39. — Chem. Centrbl. 1885. 365.

Már régebb óta felismertetett az Alkalisulfoleatok azon képessége, hogy a legkülönbözőbb szerves és szervetlen anyagokat, melyek vízben oldhatatlanok, vagy nehezen oldhatók, óldatba viszik vagy emulsióvá alakítják át. A Sulfoleatok ezen tulajdonsága különböző gyakorlati czélokra leendő alkalmazható. A mult évben E. B. S o n t h w i c k kiterjedt kísérleteket tett a Sulfoleatszénkénególdatok antiparasitikus hatására vonatkozólag. A növényeken élő rovarok elpusztításában elért eredményei felülmúlták minden várakozását.

Ilyen óldatok Amerikában concentrált alakban „Polysolve“ készítmények néven kaphatók a kereskedésben, s a rovarok, hernyók stb. által megtámadott fákra kefék segítségével kenetnek föl. A Szénkénegnek már igen kis mennyisége elegendő a rovarok rögtönös megölésére, a nélkül, hogy a növényekre eddigelé káros hatása tapasztaltatott volna.

A szappanóldatoknak Szénhydrogénekre gyakorolt óldó hatása már régóta ismert, de túlhaladják ebben a Sulfoleatok; az óldatok e mellett tetszetősebbek is, mint a megfelelő szappanóldatok. Így 1 rész Sulfoleat 1—2 rész Benzin, Szénkéneg, Chloroform, Aether, Terpentinolajjal egészen tiszta olajos folyadékot ad, mely egy pár csepp Ammoniak hozzáadására, vízzel minden arányban keverhető, kiválás nélkül.

Ugyanezen óldatokban még más anyagok is oldhatók fel s tetemes mennyiségben, a nélkül, hogy az óldott anyag specificus hatásából veszítene. Így melegítésnél óldódnak: Kén, Jodoform, az Alkaloidák, Kámfor, Tymol,  $\alpha$ - és  $\beta$ -Naphтол, Chrysophansav, a Glycosidák stb. A Sulfoleatok óldószerékül szolgálhatnak továbbá még bizonyos fémsók számára (réz-, Higany-, vas-, ólom-, Horganysók), a Carbolsav, Salicylsav, sőt Naphtalin és Anthracen számára is.

A legújabb időben Skiandi Bey, Peligot, Rommier, Livache s mások a Szénkéneg híg óldatainak erősen desinfiáló hatását constatálták mind a legalsóbb rendű szervezetek (Bacillusok), mind magasabbrendűek (Phylloxera) elpusztítására. Valószínű, hogy a Sulfoleatok közvetítése a Szénkénegnek, mint desinfiáló anyagnak a közéletben is az ediginél nagyobb tért fog nyitni.

F. R.

**70. Vas-, Zink- és papirlemezek műúton való bevonása palaréteggel.**

Techniker. 1885. 84. — Chem. Centrbl. 1885. 366.

Az írotáblákhoz, háztetők befedésére stb.-re használt palatáblák igen törekenyek lévén, az iparban oly műgyártmány készítésére törekednek, mely hasonló jó tulajdonságok mellett, mint a milyenekkel a palalemezek bírnak, azoknál tartósabb, szilárdabb legyen. Ezen törekvés már is egy új iparágat letesített: a „műpalagyártást“. Eljárása, melyet sok helyen még titokban tartanak, lényegére nézve abban áll, hogy vas-, Horgany- vagy papirlemezek egy bizonyos compositióval vonatnak be, mely nekik a természetes palatáblák jó tulajdonságait megadja. A bevonásra szolgáló keverék legfőbb alkotórészei maga a finom porrá őrölt pala, továbbá koromfeketé és egyenlő rész Kali és Natronvízűvegből álló 1.25 fajsúlyú oldat.

Teljesen kielégítő eredménnyel eljárhatni a következő módon. Első dolog a vízűvegoldat készítése. E célra szilárd Natron- és Kalivízűveget egyenlő részekben porrá törünk, 6—8 annyi folyó vagy esővizet öntünk reá s  $1\frac{1}{2}$  óráig erősen főzzük, miközben a vízűveg teljesen feloldódik. Most annyi vízzel hígítjuk fel, míg fajsúlya 1.25 lesz. Másrésztől veszünk  $\frac{7}{8}$ -ad rész egészen finom palaport s eldörzsöljük  $\frac{1}{8}$  rész finom koromfeketével (Kienruss) vagy növényi szénnel. Ebből a keverékből és a fennálló vízűvegoldatból szükség szerint sűrűbb vagy hígabb pépet készítünk, a mint vékonyabb vagy vastagabb réteggel akarjuk a lemezeket ellátni, s rákenjük a lemezekre.

Házfedelek számára rendszeren Zinklemezek vonatnak be ily palaréteggel, mely csövek bevonására is használható, megóván a Horganyt a gyors oxydációtól. Zinklemezek bevonására azonban a palakeverékhez csak Kálivízűveget szabad használni, különben nem lenne tartós és rövid idő múlva letöredeznék a lemezről. — Írotábláknak főleg a papir-palatáblák bizonyultak célszerűeknek. Ilyenek készítésére különben más összetételű keveréket is használhatni, iszapolt horzszakőport koromfeketével és jól száradó lenolajjal (firnis). Ezen utóbbi keverék a tábláknak nagy könnyűséget, hajlíthatóságot s bizonyos fokú ruganyosságot kölcsönöz. Ha a fennebb leirt első keverékhez vízűveg helyett lenolajat használunk, úgy még sok egyéb célra is alkalmazható, pl. elszigetelő anyagnak elektromos apparátusoknál.

J. K.

**71. Caseinkitt Gummi arabicum helyett.**

R. Kayser. Mitt. d. baier. Gewerbemuseums. 1885. 45. Chem. Centrbl. 1885. 367.

A középáfrikai zavargások miatt nagyon felhágott a Gummi arabicum ára s azért kívánatos lett az arabmézga pótlására eddigelé ajánlatba hozott anyagok hasznavehetőségének közelebbi megvizsgálása, esetleg egy új ilyféle ragasztóanyagnak a készítése. Számos kísérletsorozatból kitűnt, hogy R. v. Wagner-nek ezelőtt néhány évvel tett egy észlelése, vonatkozólag a Casein-nak Boraxban való oldékonyására, egy hasznavehető ragasztó anyag készítését lehetővé teszi. A következő előírás szerint készült oldat bizonyult különösen célszerűnek:

A szükséges Caseint tejből készítjük, a tejet kevés Borkósavval fölmelegítve, a Casein kiválasztására. Ha nagyobb mennyiségre van szükségünk, a sajt-készítésnél szokásos eljárás szerint megalvasztott és zsirtalaní-

tott tejet is vehetjük. A még nedves Casein 6 perczentes Boraxoldattal öntendő le s kavarás közben enyhén melegítendő, miáltal a Casein oldatba megy. Annyi Boraxoldatot kell venni, hogy csak igen kevés Casein maradjon oldatlanúl. Az így nyert oldat nagy ragasztó képességgel bír, olesó, tartós s mindenütt helyettesítheti a Gummi arabicumot, hol az Dextrin által nem pótolható.

J. K.

## D) VEGYES KÖZLEMÉNYEK.

### 39. Vízisztítás.

Cosmos les Mondes. 1885. No. 17. — Chem. News. Vol. 52. p. 37.

Az előlegesen megszárt vizet egy hengerbe hozzuk és 20 atmosféra nyomásnál telítjük Oxygénnel. Állítólag minden organikus anyag elpusztúl, s a vizet tökéletesen tiszta állapotban nyerjük.

### 40. Csontszén összetétele.

Baroulier. Annales des Mines 1885. Bd. 7. S. 162.  
Dinglers Journal Bd. 256. Heft. 11. 1885.

A Lyoni nyúzóhelyből kikerült enyvtelenített csontszén Baroulier szerint a következő összetétellel bír:

	I.	II.
Víz . . . . .	10.00%	13.00
Kovasav és Silikátok	3.55	5.00
Phosphorsavascalcium	37.10	36.10
Szénsavascalcium	23.15	29.70
Szénsavasmagnesium	2.30	1.40
Kénsavascalcium	nyomok	nyomok
Szerves rész	23.90	14.80

### 41. Kitünő agyagkéreg üveggörebrok.

F. Mareck. Pharm. Centrbl. 26. 106. — Chem. Centrbl. 1885. 364.

Az agyagkéreggel ellátandó görebroeszt bevonjuk szörpsűrű, Boraxsal elkevert vízüveggel, vékony rétegben. Erre finom szita segítségével pelyhes Asbesthulladékot s finom éles homokot szórunk reá. Lassú megszárádása után minden nem erősen tapadó részletet eltávolítunk. Ezután a legjobb minőségű plastikus agyagot szárazan porrá törve, finom, pelyhes, átszitált Asbesttel elkeverjük s hozzáadunk még vagy egészen finom szemű (hullám) homokot, vagy még inkább finom homokos Chamottot és kevés Boraxot, s vízzel oly péppé dörzsöljük el, mely eczettel épen még fölkenhető legyen, mire a görebroben képezett és megnedvesített rétegre egyenletesen felkenjük. Rendesen egy ilyen festésszerű bekenés elegendő egy erősen tapadó, szép síma kéreg nyerésére, de ez többszöri kenés által tetszés szerint vastagítható. Lassú kiszárítás után az agyagburkot lassan emelkedő hőmérsékben kiégethetjük, mi különben az első használat alkalmával úgy is megtörténik.

Ily módon készült kis görebroet szerző már 4 év óta használ éleny-fejlesztésre a nélkül, hogy repedés, vagy a kéreg leválása mutatkozott volna.