

VEGYTANI LAPOK.

SZERKESZTI ÉS KIADJA

FABINYI RUDOLF.

IV. KÖTET.

1886.

7—10. SZÁM.

(ELSŐ SOROZAT 40. 41. 42. 43. SZÁMA.)

SZERKESZTŐSÉG: KOLOZSVÁRT, M. KIR. TUD. EGYETEMI VEGYTANI INTÉZET.

A) EREDETI KÖZLEMÉNYEK.

I. Közlemények a holozsvári tud. egyetem vegytani intézetéből.

30. FABINYI RUDOLF és GÁSPÁR JÁNOS. Az Asaronról.

III.

Az Asaron oxydálása.

Az Asaron molecular-szerkezetéről reméltünk felvilágosítást nyerhetni, azon termények megvizsgálásából, a melyek oxydálásnál belőle keletkeznek. Az Asaron könnyen oxydálható és azért óvatosan kell eljárni, hogy hasznavehető testeket képezzünk. Chrómsav, Felmangansavaskali savas oldatban erős hőfejlést idéznek elő, midőn az Asaronra hatnak s Szénsav s Oxálsav mellett jobbra csak gyantanemű anyagokat képeznek. Ha azonban híg alkalis oldatban alkalmazzuk ezen oxydáló testeket, vagy még jobban, közönyös oldatban, Szénsav bevezetése mellett, Oxálsavon kívül, két magasabb rendű, szépen kristályosuló test nyerhető, és pedig igen jelentékeny mennyiségben. Ezeknek az előállítására következőleg jártunk el:

Egy-egy részletben 10 gr. finoman porított Asaront 2 liter vízzel összeráztván, vízfürdőn melegítettünk, miközben folyton Szénsavat vezettünk a folyadékon át, s apródonként 5 gr. Felmangansavaskalit adtunk hozzá, mely 1 liter vízben volt főlőldva. A Chamäleonoldat teljesen elszíntelenedett és sok Mangánsuperoxyd vált ki. A folyadékot róla leszűrtük, forró vízzel kimostuk, s a Mangáncsapadékot, mely közt még sok változatlan Asaron volt, vízben suspendálván, újból 5 gr. Chamäleonnal oxydáltuk. A végül egyesített forró oldatokat nagy tálban hagytuk lehűlni, mire dús kristályosodás következett be és pedig hosszú fehér tűk képében, melyek eléggé összetartó, leginkább egy gyapot-

táblához hasonló, mintegy félcentimeter vastagságú, de a mellett igen könnyű réteget képeztek a folyadék tetején (A).

A folyadék besűrítése által, ugyanolyan kristályok váltak még ki, de egy sárga gyantával keverten, melytől csak nehezen szabadíthatók meg. Midőn az összes folyadék már csak $\frac{1}{4}$ litert tett ki s többé kristályok nem képződtek, befőztük egész szárazig; a sárga színű maradékot gyantás anyagok eltávolítása céljából Alkohollal extraháltuk s a végül óldatlanul visszamaradó, csaknem fehér kálisót, hig Sósavval bontottuk el. E műveletnél jelentékeny mennyiségben nyertünk apró, fehér tús kristályokat (B), melyek különböznek a fönnebbi (A) anyagtól.

Első termény. A.

Fehér, 3—4 ctm. hosszú, selyemfényű fehér tűk, melyek Aether, Alkohol, Benzol, Chloroformban igen könnyen oldódnak, Petroleumaetherben nem. Forró víz tetemesen oldja, hideg csak igen csekély mérvben. Vízből kristályosítva, jegecvíz tartalmaznak, mely vacuumban Kénsav fölött teljesen eltávozik belőlük; a jegeczek ekkor fehér porrá mállanak el.

1.2008 gr. anyag ily módon vesztett 0.0944 gr. vizet, mi megfelel 7.86% H_2O tartalomnak.

A vízből többször átkristályosított anyag olvad 115° -nál; Aetherből szintén $114—115^{\circ}$ -nál.

Conc. Kénsavban sárga színnel oldódnak; a szín nemsokára barna-vörösbe megy át s enyhe melegítésnél sötét-zöldbe. Ha ekkor vízbe öntetik, indigó-kék színű oldatot ad, mely később sötét-zöldbe megy át.

Elemzési adatok.

| | I. | II. | III. | IV. |
|---------------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| Vett anyag . . . | 0.1274 . . . | 0.2632 . . . | 0.1185 . . . | 0.1290 gr. |
| Nyert Szénsav . . . | 0.2835 . . . | 0.5857 . . . | 0.2667 . . . | 0.2919 „ |
| „ viz . . . | 0.0704 . . . | 0.1426 . . . | 0.0676 . . . | 0.0758 „ |

Százalékos összetétel.

| | I. | II. | III. | IV. | Középérték |
|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|
| C. | 60.69 . . . | 60.69 . . . | 61.38 . . . | 61.71 . . . | 61.12 |
| H. | 6.14 . . . | 6.02 . . . | 6.34 . . . | 6.52 . . . | 6.25 |
| O. | 33.17 . . . | 33.29 . . . | 32.28 . . . | 31.77 . . . | 32.63 |
| | 100.00 | | | | |

Az I. és II. alatti adatok egy, a III. és IV. alattiak egy más előállításnál nyert anyag elemzésénél nyertettek.

Ezen értékek alapján a legegyszerűbb atómviszony:

| | | |
|----|-----------------|-----|
| | simán | |
| C. | 2.496 | 2.5 |
| H. | 3.063 | 3.0 |
| O. | 1.000 | 1.0 |

s a lehető legegyszerűbb képlet: $C_5H_6O_2$.

A mint az alább felsorolandó tényekből kitűnik, úgy ezen vegyület moleculjének nagyságát, a legvalószínűbben a legegyszerűbb képlet kétszerese fejezi ki, tehát: $C_{10}H_{12}O_4$.

A vízből kristályosított anyag 1 tömecs jegecvizet tartalmaz. Ezen képletre $C_{10}H_{12}O_4 + H_2O$ számítva, 8.41% víz esik; a talált s főnnebb adott érték 0.55%-kal kisebb ugyan, de ez nem tűnhetik föl egy oly vegyület mellett, mely a levegőn állva is gyorsan veszít vizet.

Dr. Benkő Gábor, egyetemi ásványtani assistens úr meghatározásai szerint, a kristályok oszlopos-táblások és a háromhajlású rendszerbe tartoznak. Ki van fejlődve az oszlop ($\infty : P$), a hosszú átló és rövid átló véglapja ($\infty \bar{P} \infty . \infty \bar{P} \infty$), a főtengely véglapja (oP) és P.

Az oxydált anyag vizes oldata, arany és ezüstoldatokra olyformán hat, mint egy Aldehyd, fémet választ ki belőlük, ha velők, különösen Ammoniak jelenlétében melegítették. Ezen viselkedésével összhangban áll, hogy Hydroxylaminnal és Phenylhydrazinnal közönséges hőmérséknél egyesül. A keletkező vegyek kristályosak.

a) Hydroxylaminchlorhydrat behatása az *A* anyagra.

A $C_{10}H_{12}O_4$ képletre számított, kétszeres mennyiségű Sósavashydroxylamin tömény vizes oldatát elegyítettük az *A* kristályok vizes oldatával és Szénsavasnatronnal közönyösítettük. Az oldat kissé fölmelegedett s lehülésnél sok fehér kristályos por vált ki belőle, mely Aetherben nem, vízben nehezen, Alkoholban könnyen oldódik, s ez utóbbiból átkristályosítható. Nyersen olvad 133°-nál, átjegecztve Alkoholból 138°-nál. Dús reakciót ad Nitrogénre. Elemzésének eddigi eredményei:

A szén és Hydrogén mennyiségének meghatározásához.

| | | | | | | | |
|---------------|--------------|-----------------------------|-----------|--------------|---------------------|-----------|------------|
| I. Vett anyag | 0.2035 gr. | ebből nyert CO ₂ | | 0.4251 gr. | és H ₂ O | | 0.1215 gr. |
| II. " " " | 0.2043 " " " | " " " " | " " " " | 0.4217 " " " | " " " " | " " " " | 0.1123 " |

Százalékban:

| | I. | II. | középérték. |
|----|-----------------|-----------------|-------------|
| C. | 56.97 | 56.29 | 56.63 |
| H. | 6.63 | 6.11 | 6.37 |

A Hydroxylaminnal nyert vegy conc. Sósav által sötét arany-sárga porrá alakul át, mely nyers állapotban 155°-nál olvad, s Aetherben nem, Alkoholban pedig nehezen oldódik.

b) Phenyldrazin behatása az *A* jegeczekre.

Az *A* jegeczekből 1.2 gr. 100 köbc. vízben oldatván 1 gr. Sósavasphenylhydrazin és 1.5 gr. Ecetsavsnatriumnak 10 köbc. vízbeni oldatával elegyítettett. Tejszerű zavarodás állott be, s egy gyantanemű válmány keletkezett, mely teljesen megkeményedett, Alkoholal mostuk ki, mire sárga kristályos por maradt vissza, mely 132—133-nál olvadt s dús Nitrogénreaktiót adott.

Az *A* jegeczek megvizsgálása Oxymethyl-tartalomra.

Zeisel¹⁾ mintegy egy év előtt, egy igen sok esetben hasznavehető eljárást alapított meg, a melylyel az O—CH₃ csoportok mennyisége határozható meg a szerves vegyekben. Ez eljárás azon tényből indul ki, hogy azon szénvegyek, a melyekben ilyen atómcsoportok foglaltatnak, conc. Jódhydrogénsavval főzetvén, akként bomlanak el, hogy az O—CH₃ csoportokból a —CH₃ lehasittatik s a Jóddal CH₃J-t képez. A Jódmethyl pedig Légenysavasezüst által — alkoholos oldatban — elbontatik s Jódezüst képződik. A keletkezett Jódezüst mennyiségéből kiszámítható az illető vegyből kiválasztott Methyl, illetve a vegyben foglalt Oxymethyl mennyisége.

Igénybe vettük ezen eljárást mi is, az Asaron és származékainak tanulmányozásánál, és constatálhattuk segélyével, hogy az Asaron, valamint az eddig nyert származékainak legtöbbje, tartalmaz Oxymethyl csoportokat. Illetve az oxydálás által nyert *A* vegyületet, úgy ennek megvizsgálásánál Oxymethyl tartalmára, a következő eredményeket nyertük:

- I. 0.2957 gr. *A* vegyületből nyertünk 1.0228 gr. AgJ-öt;
 II. 0.2058 „ „ „ „ 0.7076 „ AgJ-öt.

Az I. esetben vett 0.2957 gr. anyagban e szerint 0.13492 gr. OCH₃ van, mert

$$\begin{array}{rcccl} \text{AgJ} & \text{O—CH}_3 & \text{talált AgJ} & & \\ 235 & : 31 & = 1.0228 : x; & x = & 0.13492. \end{array}$$

¹⁾ Monatshefte für Chemie 1885. Deczember 989. és 1886. Juli 406. (I. e füzet 194 oldalát).

A II. esetben vett 0.2058 gr. anyagra pedig esik 0.09334 gr. OCH_3 . Egy egész Oxymethyl csoport, 31 gr. e szerint foglal-
tatik:

$$\begin{array}{l} \text{OCH}_3 \quad \text{vett anyag} \quad \text{OCH}_3 \\ \text{I. } 0.13492 : 0.2957 = 31 : x; x = 67.94 \text{ gr.-ban.} \\ \text{II. } 0.09334 ; 0.2058 = 31 : y; y = 68.35 \text{ gr.-ban.} \end{array}$$

A két esetben tehát egymáshoz igen közel álló értéket nyer-
tünk, a mi az elemzés sikeres keresztülvitelét igazolja, s ez ér-
tékek közepese

$$\frac{67.94 + 68.35}{2} = 68.15 \text{ vagy kerekén } 68.$$

Százalékban kifejezve pedig:

$$45.59\% \text{-ot tesz.}$$

Az *A* vegyület atomviszonya $\text{C}_{2.5}\text{H}_3\text{O}$; legegyszerűbb kép-
lete pedig $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$, ennek tömegsúlya 98. Miután egy Oxymethyl
csoport e vegyben, 68 anyagra esik, közel $1\frac{1}{2}$ Oxymethyl-cso-
port jut a $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$ képletből folyó 98 tömegsúlyra, s így a leg-
első és legegyszerűbb coincidenzia elérésére, a képletet meg-
 kell kétszerezni, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$ -nek vennünk, melynek tömegsúlya
196. Ezen értékben a 68 közel háromszor foglaltatik:

$$\frac{196}{68} = 2.881$$

Ennek folytán az *A* vegyület összetételét, nagy valószínű-
séggel $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$ képlet által fejezhetjük ki, melyben három — OCH_3
csoport foglaltatik.

Vessük egybe az ezen képletből számított százalékos érté-
keket, a kísérlet által találtakkal:

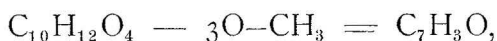
| $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$ képletre számított | % | Talált |
|--|-----------------|--------|
| C. | 61.22 | 61.12 |
| H. | 6.12 | 6.25 |
| O. | 32.66 | 32.63 |
| | 100.00 | 100.00 |

Az értékek egymással megegyezése semmi kivánni valót
sem hagy hátra. Az Oxymethylek meghatározására szolgáló el-
járás tökélytelenebb volta mellett, természetesen nem várható
ily nagyfokú összevágás, a felállított képletből számított és a
kísérletileg talált Oxymethyl százalékos mennyisége között. Mind-
amelltt ez sem hagyhat kétséget az *A* vegyület tömegsúlyában
fogalt Oxymethylek mennyisége iránt.

Az Oxymethyl százalékos mennyisége.

| A C ₁₀ H ₁₂ O ₄ képletből számítva: | | Az Oxymethylek közvetlen meghatározása által talált: | |
|--|-----------------------------|--|-------|
| 2 csoport | O—CH ₃ | 31.63 | — |
| 3 „ | O—CH ₃ | 47.45 | 45.59 |
| 4 „ | O—CH ₃ | 63.26 | — |

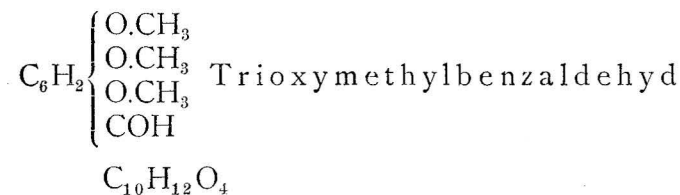
Ha a C₁₀H₁₂O₄ összetétellel bíró vegy tömececséből, a benne constatált 3 O—CH₃ atomcsoportot levonjuk:



és tekintettel vagyunk egyúttal ezen vegyület Aldehyd természetére:

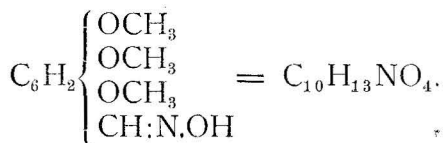


a Benzolgyűrű fölvételére kell önkénytelenül jutnunk, mely tömececsének alapját képezi. Valóban, a legtermészetesb, minden erőltetés nélkül való folyomány ez, az előrement tényekből, s azt hisszük, hogy jogosan állíthatjuk föl e vegyület számára a következő felbontott képletet:



mely nemcsak a százalékos összetétellel áll teljes összhangban, hanem számot ad Hydroxylaminnal és Phenylhydrazinnal vegyülési képességéről, valamint azon tényről, hogy belőle 3 Methylcsoport a Zeisel-féle reactióban lehasítható.

E képletet bizonyító eljárásból, csak az van még hátra, hogy kimutassuk, hogy a Hydroxylamines derivatum ez összetétellel bír:



Ennek sikerüléséhez teljes kilátás van, a mennyiben a 147 oldalon közölt eredmények, a Hydroxylamines vegy ezen képletéből számított értékekkel jól megegyeznek:

| | |
|----------------------------------|---------|
| $C_{10}H_{13}NO_4$ -re számítva: | Talált: |
| C. 56.87 | 56.68 |
| H. 6.16 | 6.37 |

(A Nitrogén mennyiségének meghatározása épen folyamatban van.)

Az Asaron oxydálásánál nyert *B.* vegyület.

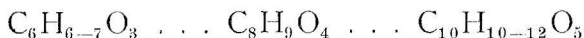
Ezen anyag határozott sav természetű, vizes oldata a lakmust erősen megvörösíti. Olvad 143° -nál. Csaknem egészen fehér, prismás jegeczeket képez. Hydroxylamminal nem nyertünk belőle derivatumot.

Adatok vegyelemzéséről:

Vett anyag 0.2265 gr. Nyert. CO_2 0.4651 gr, és H_2O 0.1127 gr.

| | |
|-------------------------|-----------------|
| Százalékos összetétele: | Atomviszony: |
| C. — 56.00 | C.1.944 2 |
| <u>H. — 5.53</u> | H.2.304 2—2.3 |
| | O.1.000 1 |

Képlete lehetne ennek folytán:

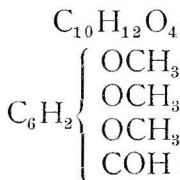


Az *A* anyag összetételére tekintettel, ezen képletek közül leginkább az utolsóhoz hajolunk. És pedig a 12 H. atommal bíróhoz.



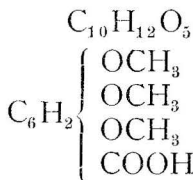
Egy ilyen összetétellel bíró vegy az *A* vegyből, egy Oxygen atom fölvétele által keletkeznék, tehát a Trioxymethylbenzaldehydnek megfelelő carbonsavat képezné, a Trioxymethylbenzoësavat:

115^o-nál olv. *A.* kristályok.



Trioxymethylbenzaldehyl.

143^o-nál olv. *B.* sav.



Trioxymethylbenzoësav.

A *B* sav eddigi egy elemzésében talált százalékos értékek, tűrhetően egyeznek a $C_{10}H_{12}O_5$ képletre számítottakkal:

| | |
|---|-------------|
| A $C_{10}H_{12}O_5$ képletre számított: | Talált: |
| C. 56.60 | 56.00 |
| H. 5.66 | <u>5.53</u> |
| H. 37.74 | 38.47 |

Lehetne ugyan ezen anyag mellett, a legelőször Wöhler által az Opium egyik alkaloidjának, a Narkotinnek oxydálása által nyert Opiánsavra — Formyl-dimethylo-protocatechusavra — is gondolni, mely 145^o-nál (mások szerint 150^o-nál) olvad, s melynek összetétele:

| | | |
|-------------------|-------------------------------|-------------------------|
| $C_{10}H_{12}O_5$ | Százalékos összetétele pedig: | |
| C_6H_2 { | OCH ₃ | C. 57.14 |
| | OCH ₃ | H. 4.76 |
| | COH | O. <u>38.10</u> |
| | COOH | 100.00 |

A széntartalomban való nagyobb differentia mellett, azonban ellentmond e föltevésnek különösen azon körülmény, hogy Hydroxylaminnal nem egyesül, továbbá, hogy tömeceében, a Zeisel-féle eljárással nyert eredmény alapján, a $C_{10}H_{10-12}O_5$ képletre számítva, 3OCH₃ csoport esik, már pedig az Opiánsavban csak kettő van.

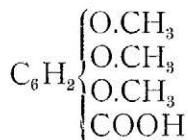
Az Oxymethylek meghatározása a *B* savban.

| | |
|---|-----------------|
| Vett anyag: | Nyert Jódezüst. |
| I. 0.2103 gr. | 0.6666 gr. |
| II. 0.2105 „ | 0.6806 gr. |
| I. 0.2103 gr. anyagra esik 0.08793 gr. O.CH ₃ 1 csop. OCH ₃ , 31 gr: esik 74.14 anyagra | |
| II. 0.2105 „ „ „ 0.08978 gr. O.CH ₃ 1 „ „ „ „ „ 72.68 „ | |
| I szerint 1 O.CH ₃ csoport esik . . . 74.14 anyagra, tehát %-ban . . . 41.81 O.CH ₃ | |
| II „ „ „ „ „ . . . 72.68 „ „ „ . . . 42.65 „ | |
| Középtértékben „ „ „ . . . 73.41 „ „ „ . . . 42.23 „ | |

Az OCH₃ százalékos mennyisége:

| | |
|--|---------|
| $C_{10}H_{12}O_5$ képletre számított, | talált. |
| 2 csop. OCH ₃ 29.25 | — — |
| 3 „ „ 43.87 | 42.23 |
| 4 „ „ 58.49 | — — |

Ezen eredmények alapján, tehát jogosan tehetünk föl a *B* vegy tömeceében 3—OCH₃ csoportot, s tekintettel a vegy határozott sav természetére, a mely legalább egy —COOH csoport létezését föltételezi, legvalószínűbb képleteül a fönnebb adottat:



kell elfogadnunk.

Sósav behatása az Asaronra.

Múltkori közleményünkben (V.L.IV.5—6 sz. 99.) a Sósavnak Asaronra aetheres óldatban behatásánál nyert, 102^o-nál olvadó kristályokról tettünk már említést. Ismételtük ezeknek az előállítását nagyobb mennyiségű (50 gr.) Asaronnal, s hosszabb ideig vezettünk az aetheres óldatba száraz Sósavgázt, mint az első alkalommal, mire azt tapasztaltuk, hogy a behatás bizonyos szakában két rétegre elváló folyadék, ismét egynemű lesz. A Sósavgázt addig vezettük az óldatba, a míg az elnyelte, s azután elűztük az Aethert. Vörös gyantába ágyalt fehér, kristályos tömeget nyertünk ekkor, mely a gyantától elválasztatván, Aetherből kristályosítottatott. Felette nagy, átlátszó, jól kifejlett, táblás kristályok állottak elő, melyek Dr. Benkő Gábor úr előleges vizsgálatai szerint, a rhombos rendszerbe tartozóknak látszanak. A kristályokon ki van fejlődve a rövid átló véglapja ($\infty \bar{P} \infty$), pyramis (P), a hosszú átló dómája ($\bar{P} \infty$) és a fő tengely véglapja (oP). A pyramis lapok közül két egymással szemben levő, rendszeren keskenyebb, mint a más kettő. Ez anyag vízben és alkáliákban nem oldható. Conc. Kénsav vörösbarna színnel oldja, mely víz hozzáadására hagymavörös lesz s egy zöld színű csapadék válik le, mely Aetherben oldódik ugyan, de nem kristályosítható. Hydroxylaminnal nem egyesül.

Noha ezen jegeczek 102^o-nál olvadnak szintén, mégis egészen más összetételűek, mint az első alkalommal nyertek.

Elemzési adatok.

1. 0.1252 gr. anyagból keletkezett 0.2935 gr. CO₂ és 0.0673 gr. H₂O.
2. 0.1229 " " " 0.2882 " " " 0.0673 " "

Százalékokban.

| | I. | II. | középérték. |
|----|-------------|-------------|-------------|
| C. | 63.93 . . . | 63.95 . . . | 63.94 |
| H. | 5.97 . . . | 6.08 . . . | 6.02 |
| O. | 30.10 . . . | 29.97 . . . | 30.04 |
| | 100.00 | | |

Ugyanezen anyag más két, Dr. Koch Ferencz úr által végrehajtott elemzésénél a nyert eredmények:

- I. Vett anyag 0.2188 gr. keletkezett CO₂ 0.5135 gr. és H₂O 0.1245 gr.
 II. " " 0.1357 " " " 0.3190 " " " 0.0795 "

Százalékokban:

| | I. | II. | középérték |
|----|-------------|-------------|------------|
| C. | 63.98 . . . | 64.11 . . . | 64.05 |
| H. | 6.32 . . . | 6.50 . . . | 6.41 |
| O. | 29.70 . . . | 29.39 . . . | 29.54 |

Atómviszony.

| Saját elemzéseink alapján: | Dr. Koch elemz. szerint: | középérték |
|----------------------------|--------------------------|------------|
| C. 2.838 | 2.891 | 2.865 |
| H. 3.206 | 3.472 | 3.339 |
| O. 1.000 | 1.000 | 1.000 |

A képlet, mely ezen vegyület számára az atómviszony középértékéből folynék, egyáltalában nem egyszerű, s azt csak re-servációval merjük ide ígdatni. Az atómviszony ugyanis egész számokban csak úgy fejezhető ki, ha a legegyszerűbb viszonyt 7-el sokszorozzuk

$$\begin{array}{l}
 \text{C. } 2.865 \times 7 = 20.055 \\
 \text{H. } 3.339 \times 7 = 23.373 \\
 \text{O. } 1.000 \times 7 = 7.000
 \end{array}
 \left| \begin{array}{l}
 20 \\
 23 \\
 7
 \end{array} \right.
 \begin{array}{l}
 \\
 \text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_7 \\
 \\
 \end{array}$$

Az így nyert képlet helyett, ha az egyáltalán helyt fogna állani, az 1 Hydrogénatómmal megkisebbitett tartanók valószínűbbnek, mikor ezen vegyület képződését az Asaronból úgy értelmezhetnők, hogy az Asaron tömeceből 4 Hydrogénatóm kilépett s helyét 2 Oxygén-atóm foglalta el:



Hogy azonban az Asaron oxydátója a HCl behatásánál, hogy következhetett volna be, arra kielégítő választ nem adhatunk. Igaz ugyan, hogy az Asaron nagy része a Sósav behatásánál elgyantásittatik, s hogy ezen elgyantásított részletből vétehető volt az Oxygén; ezen föltevés azonban, tudunkkal, analog esetekre nem támasztható s nekünk is erőszakoltnak látszik. Sajátságos miudamelltt, hogy két tény a levezetett képlet javára érvelhetne. Ezen két tényre, a Sósavval nyert anyag és maga az Asaron Oxymethyl tartalmának meghatározásánál akadunk.

I $O.CH_3$ csoport ugyanis, mint az alább közölt adatokból kitűnik, a Sósavval nyert anyag 76 részében foglaltatik, ezen érték pedig a $C_{20}H_{22}O_7$ képlettel vett anyag tömegsúlyában, 374-ben, igen közel ötször foglaltatik, úgy, hogy e vegyben $5O-CH_3$ csoport létét kell fölvennünk. Másrésztől meg kitűnt, hogy az Asaron tömege is $5OCH_3$ csoportot tartalmaz. A Sósav behatásánál az Asaronra tehát, az $5OCH_3$ csoport változatlanul megmaradt az eredményezett vegyben 's a tömeg valamely más pontján helyettesítettett $4H$, $2O$. atom által. Nem lehetetlen, hogy a dolog valóban így áll, noha még egyszer kiemeljük, hogy ezen magyarázatot, egyszerű vélekedésnél egyébbnek tekinteni nem kívánjuk.

Az Oxymethylcsoportok meghatározásának eredményei a 102^0 -nál olvadó anyagban.

| | | | |
|---------------|------------|----------------|-------------|
| I. Vett anyag | 0.3015 gr. | Nyert Jódézüst | 0.9143 gr. |
| II. " " | 0.2116 " " | " " | 0.6595 " |
| | I. | II. | középérték. |

| | | | |
|------------------------------|-----------------|-----------------|------------------------------|
| 1 OCH_3 csoport esik | 77.50 | 75.40 | 76.45 gr. anyagra. |
| 100 r. anyagban van $O.CH_3$ | 40.00 | 41.12 | 40.56 %. |

Az $O.CH_3$ csoportok százaléka.

| | | |
|--------------------|---------------------------------------|--------------------|
| | a $C_{20}H_{22}O_7$ képletre számítva | A kísérlet szerint |
| $5OCH_3$ | 41.44 | 40.56. |

Az Asaron.

Az Asaronból ismét egy új adagot állítottunk elő, és pedig 250 kgr. friss gyökérből. A nyers Asaron megolvasztása, forrón megszűrése és megszilárdulás után kisajtólása által, 1

kgr. 143 gr. kemény, fehér Asaront nyertünk, melyből 22 gr. gyönyörű, hosszú, hófehér tűkből álló kristályokat képez, melyek eredetileg a gyökér lepárlásánál ilyen alakban váltak ki a vízből. Ezen tűk is, mint az anyag minden része, 59^o-nál olvadnak. Ezen előállításnál tehát a nyeremény 0.46^o/_o-ot tett ki, (előbb 0.49 és 0.46^o/_o). A gyökerek szeptember végétől november hó közepéig gyűjtettek a szász-fenesi erdőben; megtakarítás és vízzel lemosás után, megszikkadt állapotban mérettek le. Miután penészképződést vettünk rajtok észre, hogy a feldolgozásig eltarthassuk, az intézet központi fűtőkemenczéjének tetején kiszáritottuk.

Ez alkalommal a gyökerekből az Asaron mellett aetheres olajat nem nyertünk, lehetséges, hogy az a szárítás alatt elillant vagy elgyantásodott.

Az Asaron megolvasztott állapotban jóval olvadáspontja alá lehűthető, anélkül, hogy kristályodnék. Ha ilyenkor összerázzuk, vagy egy üvegpálczával kavargatjuk, egyszerre megmered, s hőmérséke közel olvadáspontjág fölemelkedik. Így egy alkalommal 130 gr. megolvasztott és csendben + 30^oC.-ra lehűlt Asaron, megszilárdulása pillanatában 25^o hőemelkedést mutatott, a beléállított hőmérő 55^o fölé emelkedvén.

Az Asaronnak egyneműsége iránt, a múlt közleményünkben fölemlített kételyeink, eddigelé semmiféle új ténynyel nem nyertek megerősítést.

Az Asaron tömeccsében 5 Oxymethyl csoportnak kell foglaltatnia, a Zeisel-féle eljárással nyert eredmények kényszerítenek ezen fölvételre.

| Vett Asaron. | Nyert Jódezyüst. | OCH ₃ mennyisége a vett Asaronban |
|------------------------|--------------------|---|
| I. 0.2853 gr. | 0.9163 gr. | 0.1209 gr. |
| II. 0.2965 gr. | 0.9255 gr. | 0.1221 gr. |

Az Asaron C₂₀H₂₆O₅, tömeccsúlya 346. Ha a nyert adatokból kiszámítjuk, hogy az Asaron egy tömeccsére mennyi Oxymethyl esik, s az OCH₃ egy csoportjának súlyával, 31-el, ez értéket osztjuk, meg kell kapnunk az Asaron tömeccsében levő OCH₃ csoportok számát.

| Vett Asaron | OCH ₃ a vett Asaronban | OCH ₃ százalékban közép |
|-------------|---|---------------------------------------|
| I. 0.2853 | : 0.1209 = 346 : x ; x = 146.62 | } 41.78 |
| II. 0.2965 | : 0.1221 = 346 : x ₁ ; x ₁ = 142.48 | |

$$\left. \begin{array}{l} \text{I. } \frac{146.62}{31} = 4.73 \\ \text{II. } \frac{142.48}{31} = 4.60 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{középértékben} \\ 4.67 \end{array}$$

Miután a tapasztalat mutatta, hogy a Zeisel-féle eljárásnál csaknem kivétel nélkül valamivel kisebb a kísérletben talált Oxymethyl mennyisége, az elemzett vegyben tényleg jelenlevőnél, nem fogunk tévedni, ha a 4.67 értéket 5-nek vesszük, fönn tartva azt, hogy az Oxymethyl meghatározásánál ez esetben tapasztalt jelentékenyebb eltérést, újabb meghatározásokban helyreigazíthatjuk.

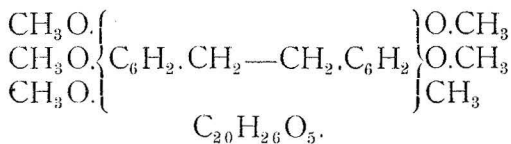
Az OCH₃ százalékos mennyisége.

| | Az Asaron C ₂₀ H ₂₆ O ₅ képletére számítva | Talált |
|-----------------------------|---|--------|
| 4OCH ₃ | 35.84 | — — |
| 5OCH ₃ | 44.79 | 41.78 |

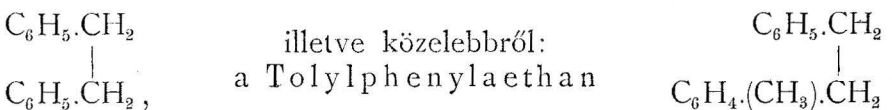
Az Asaron szerkezete.

Ha az előbbieken leírt eredmények alapján megkísértjük, hogy az Asaron moleculájának szerkezetéről magunknak képet alkossunk, úgy az Asaron oxydálásánál nyert termények összetétele mellett, legtöbb jelentőséget kell tulajdonítanunk az Asaron tömecsében levő Oxymethyl csoportok számának.

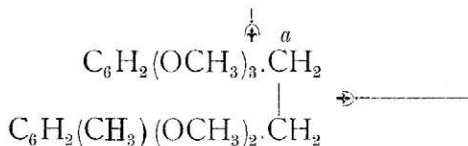
Az oxydációnál eddig általunk constatált termények: Szén-sav, Oxálsav, Trioxymethylbenzaldehyd és Trioxymethylbenzoészav számbavételével, és tekintettel az Asaron 5 Oxymethylcsoportjára, valamint általános indifferens vegyi viseletére, valószínűséget nyerhetne a következő schéma:



mely szerint az Asaron a Dibenzyl vagy Diphenylaethan



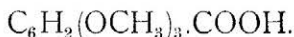
derivatuma lenne, a Trimethoxyphenyl-dimethoxytolylaethan:



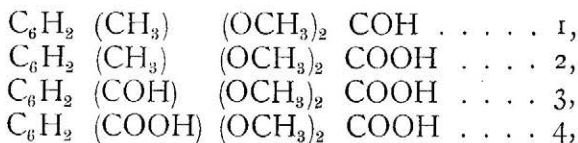
Alapúl véve ezen képletet, az Asaron oxydálásánál keletkező Trimethoxybenzaldehyd és Trimethoxybenzoësavnak, az Aethan lánczának — a vízszintes nyíl által jelölt — elbontásával kell létrejönnie, a midőn a felső atomcsoportnak, melyben a három O.CH₃ van, *a*-val jelölt szénatomja először Aldehyddé élenyül:



utóbb pedig savvá:



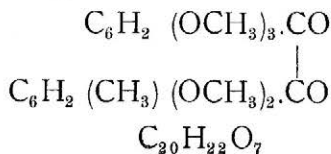
Az alsó atomcsoportból az oxydationál, a következő vegyületek képződése lenne várható.



a melyek között a 3-ik-nak és a 4-iknek isomérnek vagy azonosnak kell lennie, a jól ismert Opiánsavval, illetve a Hemipinsavval. E testek kimutatása, az Asaron oxydálásánál előálló termények között, az Asaron szerkezetéről fölállított képlet valószínűségét nagyban emelné.

Az Asaron meghasítása a függőleges nyíl által jelölt irányban, magyarázatot adhat az Oxálsav föllépéséről az oxydálásnál, a mennyiben az ekkor, a lehasított Aethan maradékából természetszerűen előállhat. A termények között ez esetben valamely Trimethoxybenzol és Dimethoxytoluol vagy ennek oxydált származékai kereshetők.

A Sósav behatásánál az Asaronra nyert, 102^o-nál olvadó test, melynek összetételét fönebb C₂₀H₂₂O₇ képlettel fejeztük ki, s a melynek tömeceében, ezen képlettel összhangzásban 5OCH₃ csoport létét kellett fölvennünk, az Asaronból úgy lenne leszármaztatható, hogy az Aethan csoport 4 Hydrogénje, helyettesítetik 2 O. atommal:

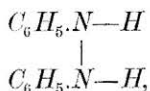


E testnek e szerint egy kettős Ketónt kell képeznie. Hogy valjon az-e, azt a Hydroxylamin reakcióval remélhetőleg sikerül eldönteni. Igen fontos lenne itt a tömecs nagyságának meghatározása is. Előrelátható, hogy ez sikerülni fog Raoult-nak, a Comptes Rendus-k egyik legutóbbi füzetében közölt eljárása alapján, a depresszió értékéből, melyet az Aetherben oldott anyag, az Aether gőzének tensiójára gyakorol. Az eljárás analog azzal, a melyet Jahn Károly ez intézetben, a vizes oldatok gőzfeszélyének mérésénél követett (Vegyteni Lapok III. köt. 145 l.) és a mely a vizes oldatokra nézve hasonló törvényszerűség léteire utalt, a milyen most Raoult által az Aetheres oldatokra nézve bebizonyított.

Vizsgálatunk az Asaronról, a sok kérdés fölmerülésével, újabb érdeket nyert, de bizonyynyal még sok időt és munkát fog igényelni, míg az Asaron és származékainak atomviszonyáról oly képleteket adhatunk, a melyekre nézt a felelősséget nyugodtan elvállalhatjuk.

31. FABINYI RUDOLF és KOCH FERENCZ. A vízment-savak és Oxy-savak behatása Hydrazobenzolra.

A Hydrazobenzolnak Nitrogénje által közvetlenül befolyásolt két, — ugynevezett Imid-Hydrogénatomja



Oxygént adó anyagok által könnyen eltávolítható a Hydrazobenzol tömecséből, Azobenzol, vagy erélyesebb oxydálásnál, Azoxybenzol képződven. Újabban azt találták, hogy ezen két Hydrogént, a Ketonokat¹⁾ $C=O$ és az Aldehydek²⁾ $C \equiv O^H$ jellemző csoportosulásban foglalt Oxygén is képes vízzé oxydálni, s hogy ezen folyamatoknál, az eltávolított Hydrogének helyére, az Oxygént vesztett Keton, illetve Aldehydvegy lép, minek folytán igen számos, csoportosodási viszonyaiknál fogva új, s nem egy tekintetben érdeket keltő szénvegyek keletkeznek.

Ezen szempontok alatt érdeket nyert előttünk azon kérdés,

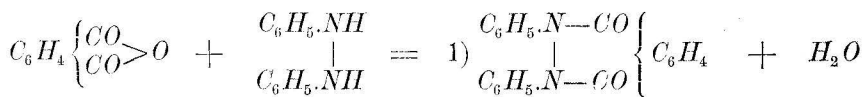
1) Hugo v. Perger. Berichte d. deutsch. chem. Ges. XIX. 2140.
Albert Müller " " " " " " 1771.
2) H. Cornelius u. B. Homolka " " " " " " 2239.

valjon a Hydrazobenzol két Hydrogénje nem-e oxydálható Savanhydridek és Oxysavak Oxygénje által is, s ha igen, mily természetű az ezen folyamatoknál képződő, szintén új atomkombinációkat tartalmazó vegyületek viselete. A fölvetett kérdés eldöntésére egyelőre a Phtalsav-Borostyánsav és Benzoësavanhydrid magatartását vizsgáltuk meg Hydrazobenzol irányában, az Oxysavak között pedig a Salicylsavat és a Metaoxybenzoësavat.

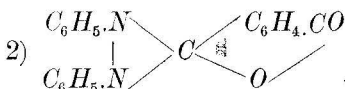
1. A Phtalsavanhydrid behatása Hydrazobenzolra.

5 gr. Phtalsavanhydridet paraffin fürdőben megolvasztván, a megfelelő mennyiségű (6.2 gr.) s kis részletekre osztott Hydrazobenzollal elegyítettük, s egy óra hosszan 160—180°C-ra hevítettük. Hogy az egymásba olvadt anyagból vízgőz távozik, jól látható volt; a tég kélőcső felső részébe is lerakódtak vízcseppek. A kihűlt anyag vörösbarna színnel bírt. Miután azt tapasztaltuk, hogy abs. Alkoholban nem oldódik teljesen, kifőztük Alkoholal mindaddig, míg valami még oldódott belőle. Visszamaradt oldatlanul közel 2 gr. kénsárga színű, pornemű anyag, mely az egymásra hatott változatlan anyagok egyike sem lehetett, mivel ezek Alkoholban könnyen oldódnak. De nemcsak Alkohol nem oldja föl ezen kénsárga testet, hanem az oldószerül közönségesebben használt folyadékokat is sorban hatástalanoknak találtuk. Végre azonban sikerült mégis az Anilinban egy oldószerre akadnunk, mely forrón teljesen fölvette s lehülésénél szépen kifejlődött, kénsárga színű, fénylő tús kristályokban kiülepíté, melyeket Alkoholal, a reájok tapadt Anilintól, tökéletesen megszabadítottunk.

E tég aránylag igen magas hőfoknál ömlenek meg csak. Kénsavfürdőben mitsem változnak, ellenben kélőcsőben, szabad lángon hevítve, borostyánszínű folyadékká mennek szét, mely rögtön, változás nélkül, mielőtt forrásba jönne, föllengül. Az új anyag a leg-erősebben ható chemiai szerekkel is daczol. Nátronlúg, füstölő Salétromsav, még velők főzetvén, sem változtatják meg. Csak a tömény Kénsavban oldódik lassanként, s az oldat vízzel föl-higíttatván, fehér, pelyhes csapadékot ad, mely azonban lehet, hogy már nem az eredeti anyagból áll. Összetételére nézt még nem volt időnk az új anyagot megvizsgálni, csak azt derítettük ki, hogy sok Nitrogént tartalmaz. Analog folyamatok után következtetve, valószínű, hogy az egymásnak megfelelő tömecsviszonyokban vett Phtalsavanhydrid és Hydrazobenzol tömörülése által képződött, egy tömecs víz kilépése mellett.



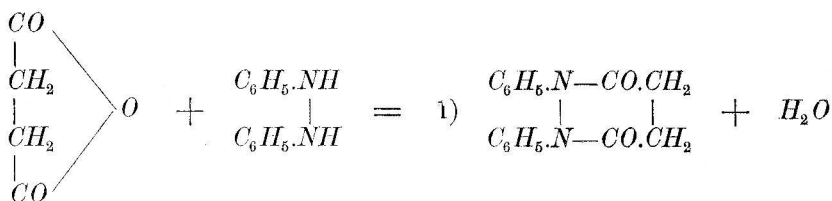
vagy:



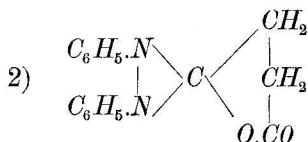
Tekintettel a Ph t a l e i n e k szerkezetére, alkalmasint a 2)-ik képletet fogjuk majd megokolhatónak találni.

2. Borostyánsavanhydrid és Hydrazobenzol.

Borostyánsavanhydridből 1 gr. a megfelelő mennyiségű (1.84 gr.) Hydrazobenzollal, hasonló módon 160—180°C-ra egy órán át hevítve, vízgőz kiválása közben szintén egymásba olvadt. Abs. Alkohol itt is ódatlanul hagyott jelentékeny anyagot, mely azonban nem volt kénsárga, mint az előbbi, hanem tiszta fehér. Ezen anyag épp oly kevésbé oldódik vízben, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroformban, Jégecetben, savak- és alkáliákban, mint a Phtalsavval nyert, sőt még forró Anilinban is jóval nehezebben amannál. Anilinból kristályosul, igen apró, fényes fehér tücskében. Úgy látszik, hogy egyikét a legstabilisabb szénvegyeknek nyertük benne, mert chemiai megváltozás nélkül elbírja a kémleőcsőben, teljes erejű szabad lángon hevítést, még megsem olvad, s elszenesülés nélkül föllengül teljesen tiszta, fehér színben, még akkor is, midőn a cső feneke már vörösen izzó. Dúsan van benne Nitrogén. Ha a legegyszerűbb lefolyást tételezzük föl képződésénél, az alábbi egyenletben kellene azt kifejeznünk:



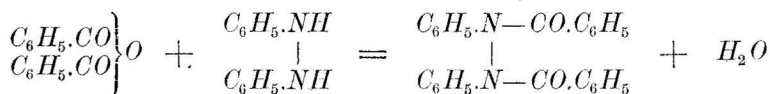
vagy:



3. Benzoësavanhydrid és Hydrazobenzol.

2.26 gr. vizment Benzoësav 1.84 gr. Hydrazobenzollal, mint a fönnebbi esetekben, egybeolvasztatván, abs. Alkoholban tökéletesen feloldható terményt adott. A sötét vörös-barna színű oldatot vízzel hígítottuk, s Szénsavaskálival közönyösítettük, ekkor sötétvörös olaj vált ki belőle. Feloldtuk ezt Aetherben, vízzel megmostuk s Calciumchloriddal megszáritottuk. Az Aether elpárolgásával hosszú, sötét-piros színű tűs kristályok váltak ki, a melyeket abs. Alkoholból még átjegezítettünk. Olvadás pontjuk 66—67°C. Vízen nem oldódnak, de könnyen Alkohol, Aether és Chloroformban. Hig Kénsav is oldja melegben, szép kékes-viola színnel. Nitrogén van bennük.

Képezésük vegyfolyamata alkalmasint:



vagy:



4. Oxybenzoësavak behatása Hydrazobenzolra.

Az Oxybenzoësavak behatása Hydrazobenzolra nagyján úgy folyik le, mint a Benzoësavanhydrid mellett tapasztalt. Abs. Alkohol a folyamat terményét föloldja, s az aetheres oldatból végül, mind a m-Oxybenzoësav, mind a Salicylsav behatásánál, sötét vörösszínű, tűképű kristályok nyerhetők. Az első sav alkalmazása esetén, a nyert tűk 65^o-nál olvadnak. Mindkét reactióban azonban sötétkék színű festőanyagok is képződnek, és pedig jelentékeny mennyiségben, a melyek kristályosíthatók és száraz állapotban fémes, vörös bronzszínnel tükrözik a fényt. A gyolcsot és gyapotot, víz és szappanoldat irányában állandó hamvas-kékre festik, a selymet pedig gyönyörű aczélkékre.

E festőanyagok természetét most kutatjuk, és vizsgálatainkat kiterjesztjük, mind a Methansorozathoz, mind az aromás vegyekhez tartozó egyéb Savanhydridek és Oxysavak, Hydrazobenzol iránti magatartásának kipuhatólására.

II. Közlemény a pozsonyi keresked. akadémia vegyt. labororiumából.

Dr. ASBÓTH SÁNDOR keresk. akad. tnr. Új módszer a keményítő mennyi-
leges meghatározására.

(Felolvastatt a magyar tud. akadémia 1886. decz. 13-án tartott ülésében.)

Több évi működésem alatt bő alkalom nyílott a különféle módszerekkel behatóan foglalkozni. A budapesti állami vegyki-
sérleti állomáson hosszabb ideig az Allihn módszerét használ-
tam, mely még a többi között a legalkalmasabbnak mutatkozott,
de miután Märcker és Delbrück ¹⁾ azon aggodalmuknak ad-
tak kifejezést, hogy a gabonaneműek lisztjének közvetlen inver-
tálása folytán a cellulose egy része szintén cukorra lesz átvál-
toztatva, — Delbrück kísérletei szerint a rozsnál 7.65%, a
tengerinél 4.50%, a tápliszteknél 18.80%-kal magasabb kemé-
nyítő-értékek nyerettek a valódi érték helyett, — ennél fogva a
keményítő ilyenmű meghatározásával fel kellett hagyni és oly
módszerhez folyamodni, melynél e hibák elkerülhetők lennének.
1884-ben Märcker kézi könyvében egy új módszert közöl,
mely szerint a fenti hibák elkerülhetők volnának. Módszerének
alapját a diastase azon tulajdonsága képezte, hogy kedvező
feltételek mellett a keményítőt elfolyósítja és oldatba hozza. Ha
a feloldott keményítőt a gabona többi alkotó részeitől szűrés
által eltávolítjuk, akkor minden veszély nélkül invertálhatjuk só-
savval. Elméletileg a módszer igen jónak látszik, miután egészen
a szeszgyártás menetére van alapítva, de oly sok nehézségbe
ütközik és szigorú feltételhez van kötve, hogy kivitele mintegy
lehetetlen. Feltételei közül elegendőnek tartom csupán azt meg-
említeni, hogy az anyagot igen finoman kell megőrölni (mi a
tengerinél a lehető legnagyobb nehézségek közé tartozik), to-
vábbá a feloldott keményítőt még melegen és gyors szűrés ál-
tal kell a többi alkotó résztől eltávolítani, nehogy a kihülésnél
a keményítő oldhatlan állapotban leváljék. Ez utóbbi feltétel oly
szigorú, hogy mindig kétsége támad a vizsgálónak az iránt, vaj-
jon nem-e maradt egy kis mennyiségű keményítő oldhatlan álla-
potban vissza? Ezért egy meghatározással soha sem szabad meg-
elégedni, sőt gyakran 3—4-szer is kell ismételni, míg összevágó
eredményt kaphatunk, a mi, tekintve a módszer hosszadalmas-
ságát, meglehetősen időt vesz igénybe.

Az összes módszerek második nagy hibája az, hogy mind-
egyike a keményítőnek cukorra való átváltoztatásán alapúl, mit
rendesen sósavval vagy kénsavval való invertálás által érnek

¹⁾ Märcker: Handbuch der Spiritusfabrik.

el. Már pedig ez utóbbi által sokkal nagyobb hibát követünk el, mintha a cellulose czukrosíttatik el. 1882-ben Francke¹⁾ figyelmeztetett bennünket arra, hogy a keményítő, illetve az ebből keletkezett cukor, magas nyomásnál (3—3½ légköri nyomás) részben bomlást szenved és így kísérleteinél a maltoseból 7.4% is veszett el.

Továbbá saját kísérleteim is²⁾ eléggé bizonyítják azt, hogy részint az invertálásnál, részint magas nyomásnál cukor tűnik el. Kísérleteimet vegyileg tiszta (99.84%) szőlőcukorral hajtottam végre. Először is a Märcker szerint előirt feltétel mellett a cukor 100 köbcm. vízben feloldva, 10 köbcm. 1.165 fajsúlyú sósavval főzetett 2½ óráig a kellő elővigyázatok mellett. A kísérlet befejezése után a cukornak csak 96 százalékja maradt vissza. 2) Ugyanazon cukor nyomással működő palaczkban 30 köbcm. 1%-os tejsavval és 20 köbcm. vízzel keverve, 2½ óráig 3—3½ légköri nyomás mellett hevítettett. A lehülés után a folyadék lombikba mosatott és 200 köbcmre vízzel felhígítva, 20 köbcm. 1.165 fajsúlyú sósavval a fenti eljárás szerint kezeltetett. Ezen kísérlet után csak még 91.3% cukor maradt vissza, a többi elroncsoltatott.

Végre M. Conrad és M. Guthzeit³⁾ kísérleteikben kimutatják, hogy a dextrose, de főképp a levulose kénsavval vagy sósavval (kb. 7%) hosszabb ideig főzve, tökéletesen szétroncsoltatik és átalakul huminanyagokká, acetopropionsavvá és hangyasavvá.

Soxlett⁴⁾ szerint, 9.5 gr. nádcukor 800 köbcm. hígított sósavval (0.72 gr. HCl) 30 perczig melegítve, igen simán invertáltatik, minden veszteség nélkül, ellenben háromszor annyi ideig való főzés után tetemes mennyiségű cukor lesz szétroncsolva.

Mindezeket figyelembe véve, igen világos lesz, hogy az oly keményítő-meghatározási módszerek, melyek a keményítőnek cukorrá való átváltoztatásán alapulnak, megbízható eredményeket nem szolgáltathatnak. Ennélfogva minden törekvésem odairányult, hogy oly módszert dolgozzak ki, melynél a keményítő közvetlenül mint olyan legyen meghatározható.

Kísérleteim alapjáúl igen jó szolgálatokat tett Zulkowsky⁵⁾.

¹⁾ Wagner: Jahresbericht 1882. 874.

²⁾ Jelentése a budapesti m. kir. vegyikísérleti állomásnak 1885.

³⁾ Berichte d. D. chem. Gesellschaft XIX. 2569. Untersuchung über die Einwirkung verdünnter Säuren auf Traubenzucker und Fruchtzucker.

⁴⁾ Journal für prakt. Chemie 21. 235.

⁵⁾ Wagner. Jahresb. 1878. 753.

nak az oldható keményítőről tett közleménye. A keményítő tulajdonságai között különösen kiemeli, hogy vizes oldata barytvízzel kezelve, fehér pelyhes csapadékot idéz elő. Legelőször is tehát ezen csapadéknak összetételéről óhajtottam biztos tudomást szerezni, továbbá meggyőződést szerezni arról is, vajjon a megállapított összetétel mindig állandó-e? E célra a Zulkowsky által előírt módon a burgonya-keményítóből előállítottam a tiszta vízben oldható keményítőt, aztán vízben feloldva, fölös barytvízet adtam hozzá. A keletkezett csapadék leülepedése után a folyadékot lehúztam és a csapadékot alkohollal addig mostam,¹⁾ míg a szűrlet alkalikus hatása megszűnt; most lehetőleg gyorsan megsűrtem és aetherrel egy párszor kimosva, megszáritottam. A kimosást lombikban kell eszközölni, nehogy a baryt szénsavat vonzon magához, mi aztán a barytkeményítőt tisztátalanítaná. A csapadék összetételének megállapítására lemértem 2.0275 gr. 100^o-nál szárított anyagot, ezt sósavval invertálva, 250 köbcmre felhígítottam. Ebből 50 köbcmben a bariumot kénsavval leválasztottam. A nyert kénsavasbarium súlya 0.1235 gr. mi megfelel 19.97% BaO-nak. Ezen szám a következő képletnek felel meg: BaO.(C₆H₁₀O₅)₄, miután ennek kiszámított Bariumoxyd tartalma 19.10%. A mutatkozó differentia a kezelés alkalmával keletkezhett bariumcarbonáttól származik.

Továbbá kísérleteimnél azon tapasztalatra jutottam, hogy nemcsak a vízben oldható keményítő ad barytvízzel ily állandó vegyületet, hanem a keményítőcsiriz is. A mennyiben buzakeményítő félóráig csirizesítve az előbbi úton, barytvízzel való kezelés után, hasonló vegyületet adott, mint a fenti, miután ebben 19.8% BaO találtatott.

A barytkeményítő-vegyület vízben kissé oldódik és ekkor felbomlik alkotó részeire, tehát az oldat alkalikus hatású lesz és jóddal megkékül. Azonban fölös barytvízben vagy alkoholban egészen oldhatlan; az utóbbiból már 45%-os töménységű, képes a barytkeményítőt igen híg oldatból tökéletesen leválasztani.

Ezen kísérleteket alapúl véve, azon gondolatra jutottam hogy a keményítőt lehetne titrálás útján meghatározni. Ugyanis a keményítőcsirizt kezelném fölös (de ismert térfogatu) titrált barytvízzel, aztán, hogy az új vegyület leválása tökéletes legyen, a folyadékot bizonyos térfogatra 45%-os alkohollal felhígítanám. A folyadékot, összekeverése után megsűröm és ebből egy bizonyos térfogatot kivéve, a barytot visszatitrálom.

¹⁾ A tiszta víz oldja.

Miután ilyen úton biztos eredményre jutottam, a methodus a következőkép lett összeállítva.

Minthogy 1 gr. keményítőt lemérve, vízzel egy 250 kcm. mérő lombikba mossuk és kb. 150 kcm. vízzel felhígítjuk. Most a lombikot forró vízfürdőbe mártjuk és a keményítőt $\frac{1}{2}$ óráig csirizesítjük, aztán, még melegen külön e célra berendezett készülékből 50 köbcm. titrált barytvizet bocsátva bele, dugaszszal a lombikot jól bedugaszoljuk és mintegy 2 perczig rázzuk. Némi lehűlés után a folyadékot 45%-os alkohollal a jelig felhígítjuk, jól összerázzuk és lehűtjük.

Most a folyadékot, ha szükséges, a jelig felhígítjuk, jól összerázzuk és a leülepedés után egy részét üveggyapoton vagy közönséges tisztán kimosott vattán megszűrjük és a szűrletből 50 köbcm. kivéve, 0.1 normál kénsavval, phenolphthalein indikátor használata mellett pontosan megtitráljuk. A felhasznált köbcmentimétereket 5-tel megszorozva levonjuk 50 köbcm. barytvíz titerjéből és a különbséget 0.0324-el (1 æquivalens barytnak megfelelő keményítő grammokban) megszorozva, a lemért anyagban foglalt keményítőt fogjuk megkapni.

A módszerhez szükséges eszközök és kémszerek a következők:

- 1) Pontosán titrált és legalább 0.3 normál erősségű barytvíz.
- 2) Készülék a barytvíz eltartására.
- 3) 45 százalékos tiszta alkohol.
- 4) Pontos 0.1 normál kénsav.
- 5) 250 köbcmentiméteres mérő lombik.
- 6) 50 köbcmentiméteres pipetta.
- 7) Szűrő készülék, mely áll egy vékonyra kihuzott vastagabb üvegcsőből, ennek fenekén aztán üveggyapotot vagy közönséges vatta foglaltatik.
- 8) Egy jó elemző mérleg.
- 9) Egy 0.1 köbcmentiméterekre osztott 50 köbcmentiméteres büretta.

Miután a barytvíz a levegőből hamar szénsavat vonz, miáltal megzavarodik, szükséges gyorsan dolgozni, nehogy hibát kövessünk el.

Eddig a módszer csak tiszta keményítőkre lett alkalmazva, és ott, mint az alábbi elemzések igazolják, meglehetősen eredményeket szolgáltatott, de mint az eddigi kísérletek mutatják, valószínűleg a keményítő tartalmú testekre is alkalmazható lesz, anél is inkább, miután dextrinnel is ad a baryt oldhatlan csapa-

dékot. A módszer kidolgozását folytatom és reményilem, hogy rövid idő alatt biztos eredménnyel léphetek fel.

A különféle keményítő elemzések a következő táblázatban láthatók:

| Búzakeményítő. | | | Tengerikeményítő. | | |
|---|---|-----------------------------------|---|---|----------------------------------|
| Keményítő | Víz | Hamu | Keményítő | Víz | Hamu |
| 84.32 ^o / _o . . . | 15.03 ^o / _o . . . | 0.079 ^o / _o | 85.63 ^o / _o . . . | 13.83 ^o / _o . . . | 0.06 ^o / _o |
| 83.52 „ . . . | 15.07 „ . . . | ———— | 85.85 „ . . . | ———— | ———— |
| 84.65 „ . . . | ———— | ———— | | | |

| Rizskeményítő. | | | Burgonyakeményítő. | | |
|---|---|----------------------------------|---|---|----------------------------------|
| Keményítő | Víz | Hamu | Keményítő | Víz | Hamu |
| 79.87 ^o / _o . . . | 13.71 ^o / _o . . . | 0.05 ^o / _o | 77.27 ^o / _o . . . | 17.78 ^o / _o . . . | 0.25 ^o / _o |
| 79.87 „ . . . | ———— | ———— | 77.60 „ . . . | ———— | ———— |
| 80.43 „ . . . | ———— | ———— | 78.24 „ . . . | ———— | ———— |
| 80.33 „ . . . | ———— | ———— | 78.65 „ . . . | ———— | ———— |

A rizs- és burgonyakeményítő nem egészen tiszta, miután sósavval invertálva, oldhatlan maradékot hagytak vissza, melyek tulajdonságukra nézve hasonlítottak a cellulosehoz.

Dr. KOCH FERENCZ. Újabb adatok a zsírsorozatbeli Diazovegyületek derivatúmairól.

IV.

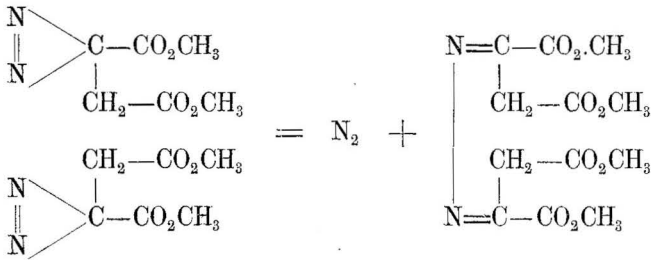
Az Azinborostyánkősavakról.

A zsírsorozatbeli Diazovegyületekről írt első közleményemben¹⁾, valamint más helyeken²⁾ említve volt, hogy a Diazoecetsav-, vagy Diazoborostyánkősaetherek, az esetben, ha valamely más testtel légenyfejlés mellett egyesülnek, majdnem mindig — ha néha alárendelt mennyiségben is — secundär bomlást is szenvednek. E secundär-bomlás abban áll, hogy a Diazosavaether több tömece, Légenyének csak részbeni elbocsátásával sajátságos, complicált összetételű vegygyé lép össze. A Diazosavaetherek ez értelemben bomlanak, majdnem kivétel nélkül akkor, ha magukra, idegen anyag behatása nélkül, hosszabb ideig forrpontjukhoz közel eső hőfokra hevítettnek, sőt a Diazoborostyánkősavmethylaether e bomlást már közönséges hőmérséknél is szenved, ha azt hosszabb ideig magára hagyjuk.

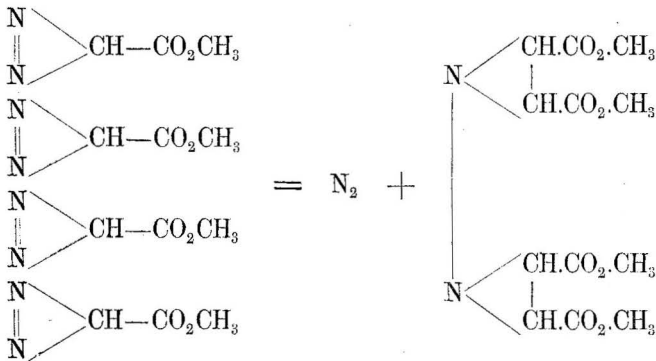
A Diazoborostyánkősavmethylaether e secundär bomlása a következő vegyi egyenletben nyer kifejezést:

¹⁾ Vegytani Lapok 1885. évf. 97—120 l.

²⁾ Curtius: Berichts d. d. ch. G. XVIII. 1302. — Curtius und Koch: Ber. XVIII. 1299. Curtius. Habilitationsschrift. München, 1886.

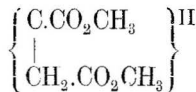


A Diazoeczetsavaether bomlása pedig a következőben :

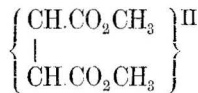


Mindkét esetben $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$, tehát egyenlő összetételű vegyhez jutunk, de hogy ezek nem identikusok, hanem isomerek, az eléggé kitűnik azon szembeötlő különbség által, melyet a nyert Aetherek mutatnak. A Diazoborostyánkósavaetherből nyert vegy ugyanis szép, fehér, selyemfényű jegeczeket képez, melyek $149-150^\circ$ -nál olvadnak, míg a Diazoeczetsav-aetherből nyert vegy még eddig nem volt jegeczedésre bírható.

Ez Aethereket, ha a felvett, de még bebizonyításra váró constitutióval bírnak, e szerint úgy foghatjuk föl, mint Hydrazint $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$, a melyben az első esetben két-két hydrogénatóm, az assymetrikusnak tekintendő Borostyánkósavmaradék



által van helyettesítve, a második esetben pedig a symetrikus Borostyánkósavmaradék



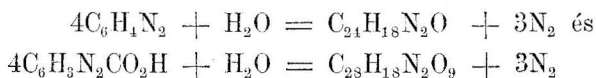
által. Vonatkozólag e fölvételekre, a Diazoborostyánkósavaetherből nyert vegy elnevezetett assym. Azinborostyánkósavaethernek, a Diazoeczetsav-aetherből nyert vegy pedig sym. Azinborostyánkósavaethernek.

Hogy a sym. Azinborostyánkősavaether képződésénél csakugyan 4 tömecs Diazoeczetsavaether lépett össze, az kitűnt a következő kísérlet által. Tiszta Diazoeczetsavmethyl- vagy aethylaether lemért mennyisége olajfürdőn 120—130^o-ra lett hevítve és a kilépő Légeny megmérve. A mint a következő táblázatból kitűnik, a Légenynek épen $\frac{3}{4}$ -de lépett ki gázalakban.

| <i>A n y a g</i> | <i>Vett mennyiség</i> | <i>Hőfok</i> | <i>Kiszámítva az összes Légenyre</i> | <i>Kiszámítva a Légeny $\frac{3}{4}$ részére</i> | <i>Talált</i> |
|--|-----------------------|----------------------|--------------------------------------|---|---------------|
| Aethylaether CH.N ₂ .CO ₂ C ₂ H ₅ | 5.3 gr. | 130—135 ^o | 1039 cc. N. | 772 cc. N. | 790 cc. N. |
| Aethylaether CH.N ₂ .CO ₂ C ₂ H ₅ | 7.0 gr. | 130 ^o | 1372 cc. N. | 1027 cc. N. | 1050 cc. N. |
| Methylaether CH.N ₂ CO ₂ CH ₃ | 5.0 gr. | 115—120 ^o | 1115 cc. N. | 836 cc. N. | 825 cc. N. |

Vagyis a bomlás $4\text{CHN}_2\text{CO}_2\text{R} = \text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3\text{R}_4 + 3\text{N}_2$ egyenlet értelmében történik.

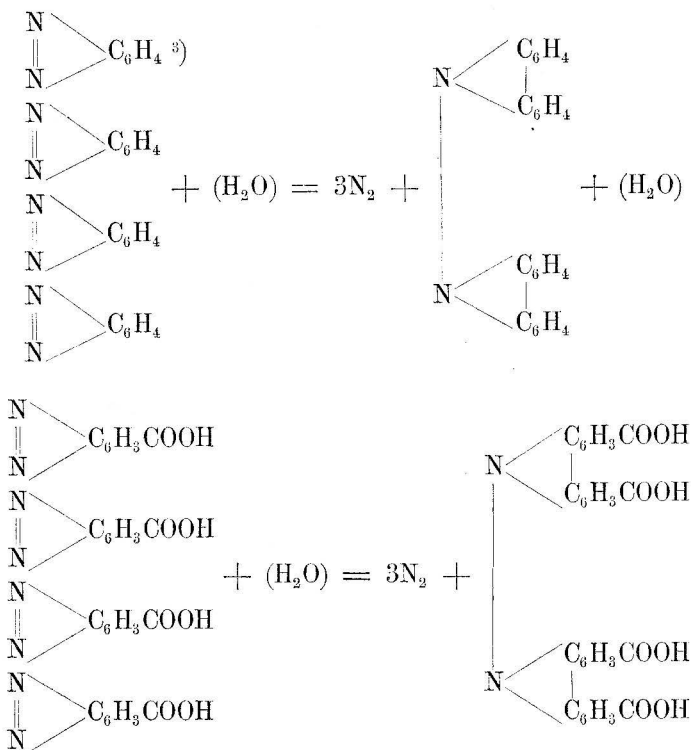
Az Azinvegyületek képződését illetőleg, az aromatikus és zsírsorozatbeli Diazotestek között nagy analogia mutatkozik, csakhogy a szabad Diazobenzol¹⁾ és a szabad Diazobenzoësav²⁾, ha vegyületeikből savakkal leválasztatnak, sokkal könnyebben és gyorsabban bomlanak, mint az aránylag állandóbb Diazozsírsvaetherek, képződvén:



egyenletek értelmében, egy barnavörös test, az aromat. Diazovegyületek valamennyi bomlásának hű kísérője és Légeny. Itt is 4 töm. Diazobenzol, illetőleg 4 töm. Diazobenzoësav egyesül 3 töm. Légeny elvesztésével egy új, még 2 at. Légenyt tartalmazó vegygyé, csakhogy ez Griess szerint, még egy tömecs vizet tartalmaz. Ha már most ezeket is a Hydrazin derivatumainak tekintjük, akkor a Diazobenzolból nyert test, úgy fogható föl, mint Azindiphenyl (+ H₂O), a Diazobenzoësavból nyert test pedig mint Azindiphenyldicarbonsav (+ H₂O).

¹⁾ Griess. Ann. Ch. u. Ph. 137. 78.

²⁾ Griess. Journ. f. pr. Ch. [2] 1. 107.



Az Azinborostyánkősavak még igen kevésé vannak megvizsgálva, a mennyiben eddig csak a Methylaetherek és a Ba-sók vannak leírva.

Ez egyrészt annak tulajdonítandó, hogy a vizsgálat tovább folytatására szükséges Aetherek igen nehezen hozzáférhetők, másrészt pedig a le származtatott derivatumok igen nehezen, vagy egyáltalában nem jegeczíthetők. A múlt évben Münchenben és Erlangenben Dr. Curtius rendelkezésemre bocsátott nagyobb mennyiségű sym. Azinborostyánkősavasbariumot, melyet ő mellékterményül nyert. a midőn a Diazoeczetsavaethert arom. Szénkönyekkel, Aldehydekkel, Amidekkel, Savamidekkel stb. reactióba hozott. Magam is a Diazoborostyánkősavmethylaetherből újabb mennyiséget készítve, ezt körülbelől 6 hónapig magára hagytam. Ezen idő alatt szép jegeczekben körülbelől 1.5 gr. assym. Azinborostyánkősavmethylaether váltott le (50 gr. nyers Diazovegyből). A jegeczekről leszűrt oldatot vízzel föleresztve, visszafolyó hűtő alkalmazása mellett még hosszabb ideig főztem. Erélyes légenyfejlés állott be, jeléül, hogy még változatlan Diazoaether volt az oldatban. A midőn a légenyfejlés megszűnt és az oldat majdnem színtelen volt, az oldatban képződött Fumársavaethert vízgőzzel

³⁾ Könnyebb áttekintés végett a Diazobenzol- és a Diazobenzoösavra a régi Griess-féle képletek vannak felvéve.

átpároltam, a görebben visszamaradó oldatot pedig majdnem felényire besűrítettem. Ily módon körülbelül még 0.5 gr. Azinborostyánkősavaether váltott le, melyet átjegecztíve, az előbbi mennyiséggel nem egészen 2 gr.-ot tett. Miután az oldatban még tetemes mennyiségű Aether volt jelen, azt az által, hogy $Ba(OH)_2$ -al főztem, átalakítottam Ba-sóba (5 gr.). Ezen, ily körülményes úton megszerzett kevés anyaggal vizsgálataimat folytatva, sikerült a szabad Azinsavakat leválasztanom és egynehány jellemző fémsó-reactiót eszközölnöm; továbbá az assym. Azinborostyánkősavmethylaether állandóságára nézve egynehány kísérletet tennem. További vizsgálatokat, az Azinborostyánkősav constitutióját illetőleg, el kell halasztanom addig, a míg nagyobb mennyiségű anyag birtokába jutok.

A nyers Azinborostyánkősavasbarium sókat előbb tisztitanom kellett, a mi következő módon történt:

A Ba-sót feloldottam sósavtartalmú forró vízben, a midőn sárgás-barna oldatot nyertem. Ezt most állati szénnel addig főztem, a míg egy szűrő próba már csak gyengén sárgás volt. A leszűrő oldathoz most frissen készített forró conc. $Ba(OH)_2$ oldatból épen annyit adtam, a mennyi az Azinborostyánkősav lecsapására elegendő volt. A levált csapadékot vízszivattyú alkalmazása mellett jól leszivattam és erre légfürdőben szárítottam. Hogy meggyőződjem, miszerint teljesen tiszta Ba-sóval van dolgom, több Ba-meghatározást tettem. És itt észrevettem, hogy jó eredményeket csak úgy kapok, ha az anyagot hosszabb ideig légfürdőben 150°-ra hevitem. A Ba-meghatározást két módon is eszközöltem. Először úgy, hogy a lemért mennyiséget platin-tégelyben izzítva, a visszamaradó $BaCO_3$ -at lemértem és másodsor úgy, hogy a $BaCO_3$ -at egynehány csepp H_2SO_4 hozzáadásával és eleinte gyenge, aztán erős izzítással átalakítottam $BaSO_4$ -be.

Elemzési adatok:

I. Assym. Azinborostyánkősavasbarium.

0.552 gr. anyag az izzítás után adott 0.4073 gr. $BaCO_3$ -at.

| | Kiszámítva $C_8H_4N_2O_8Ba_2$ -re | Talált |
|--------------|-----------------------------------|--------|
| Ba | 51.7% | 51.30% |

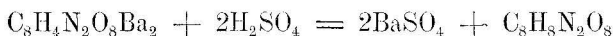
II. Sym. Azinborostyánkősavasbarium.

0.7937 gr. anyag az izzítás után adott 0.5862 gr. $BaCO_3$ -at
ez H_2SO_4 el bepárolva és izzítva adott 0.692 „ $BaSO_4$ -et.

| | Kiszámítva $C_8H_4N_2O_8Ba_2$ -re | Talált: | |
|--------------|-----------------------------------|---------------|---------------|
| | | $BaCO_3$ -ból | $BaSO_4$ -ból |
| Ba | 51.7% | 51.36% | 51.26% |

A szabad savak leválasztására a Ba-sókat használtam föl.

Az Assym. Azinborostyánkősav leválasztására a Ba-sót, (2·1 gr.) lehetőleg finoman eldörzsölve, lombikba hoztam, ehhez körülbelül 30 cc. tiszta Acetont adtam és H_2SO_4 -ból annyit, a mennyi épen elegendő



egyenlet szerint az összes Barium leválasztására (0·7767 gr.). Többszöri fölházás mellett addig hagytam állani, míg a $BaSO_4$ csapadék fölötti folyadék már nem mutatta a Kénsav-reactiót. A szabad Azinborostyánkősavat tartalmazó sárgás-barna oldatot szűrve, ezt vacuumban H_2SO_4 fölött behagytam párolni. Visszamaradt egy sárgás-barna szörp sűrűségű tömeg, mely nem mutatott hajlandóságot a jegecedésre. Feloldottam abs. Alkoholban és a szűrt oldathoz nagy mennyiségű abs. Aethert adtam. Pelyhes csapadék alakjában levállott a sav egy része a tisztátalanságokkal együtt. E részletet nem vizsgáltam tovább, hanem a tiszta, csak gyengén sárgás oldatot majdnem felényire bepárolva, a sav nagyobb része majdnem fehér pelyhekben váltott le. A szűrésnél azonban ez már szétfolyt. Feloldva kevés vízben, H_2SO_4 fölött vacuumban hosszú ideig hagytam állani. Jegeczeket azonban már nem nyerhettem; hanem egy sűrű, gyengén sárgás, erősen savanyúan reagáló tömeget. Ezt később fölhasználtam fémsókkal való reactiókra.

A sym. Azinborostyánkősav leválasztására a Ba-sót (20 gr.) lombikban vízzel (20—30 cc.) összetörve, ehhez a kiszámított mennyiségű Kénsavat adtam és többszöri rázás mellett ismét állani hagytam a H_2SO_4 reactió beszüntéig. Leszűrve a sárgásbarna oldatot előbb vízfürdön, aztán vacuumban H_2SO_4 fölött pároltam be. A visszamaradó barnás szörppel, hasonlóan mint előbb, eljárva, itt sem nyerhettem a savat jegeczes állapotban, bár Aetherrel itt is szép fehér pelyhekben váltott le. Most egy második próbát vettem a Ba-sóból és ezt Acetonban suspendálva, hoztam össze Kénsavval. Ugy járva el, mint az első esetben, végre sikerült egy kis mennyiséget jegeczes állapotban nyernem a sym. Azinborostyánkősavból. Ez szép fehér tűkben jegedő testet képezett, mely 245° -nál teljes bomlás mellett olvadt. Kár, hogy az assym. Azinborostyánkősavból nem nyerhettem legalább egy kis mennyiséget jegeczes állapotban, hogy olvadás pontjára nézve összehasonlíthattam volna a sym. Azinborostyánkősavval és így a közöttük levő isomeria jobban fel lett volna tüntethető. Reményem, hogy alkalmas körülmények között mindkét sav elő lesz állítható jegeczes állapotban és akkor az isomeria kérdése véglegesen el lesz dönthető.

Az assym. Azinborostyánkősavat vízzel 8—10 óráig visszafolyó hűtő alkalmazása mellett főzve, az elszappanosodásnak nyoma sem mutatkozott, az oldat teljesen közönyösen reagált. Elszappanosodás még akkor sem állott be, a midőn egy másik próbát visszafolyó hűtő alkalmazása mellett

Jégezettel főztem 6—8 órán keresztül. Az assym. Azinborostyánkősavmethylaether legnagyobb részét most az által, hogy azt visszafolyó hűtő alkalmazása mellett conc. vizes NH_3 -al hosszabb ideig főztem, átalakítottam Ammoniumsóba. A kihűlt oldatot, a melyből már nem váltott le változatlan Aether, előbb vízfürdőn, aztán vacuumban hagytam bepárolni. Itt sem kaptam jegeceket, hanem az Ammonsó visszamaradt sárgás szörp sűrűségű tömeg alakjában. Ezzel, valamint a szabad savból készített Ammonsóval, fémsókkal való kezelés által, a következő észleleteket tettem:

1. CuSO_4 oldattal az Ammonsó vizes oldata eleinte sötétzöld színeződést és kevés időre sötétzöld csapadékot adott, mely forró vízben feloldódott és a kihűlésnél ismét kiváltott.

2. AgNO_3 oldattal eleinte fehér, pelyhes csapadék keletkezett, de ez nemsokára szürke és végre barna fekete lett.

3. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ oldattal azonnal erős fehér szemcsés csapadék jött létre.

4. HgCl_2 , MnSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ és NiSO_4 oldatokkal nem keletkezett csapadék, de az oldat színe a három utóbbinál megváltozott.

A Sym. Azinborostyánkősavból nyert Ammonsó említett fémsókkal teljesen hasonló reakciókat mutatott.

A nyert fémsókat, miután csak igen kis mennyiség állott rendelkezésemre, nem vizsgálhattam meg behatóan.

Megkísérlettem végre az assym. Azinborostyánkősavmethylaether reductióját is, (Na-al) de ez nem sikerült.

B) IRODALMI SZEMLE.

I. Elméleti, physikai és anorganicus vegytan.

74. Az oldatokról.

Wladimir Alexejew. Wiedm. Ann. Phys. Chem. 1886. 28. 305.
Chem. Ztg. Jahrg. X. No. 53.

Szerző sok évi tapasztalatait s vizsgálatait az oldatok természete felől következőkben foglalja össze.

Először folyadékok oldatairól folyadékokban szól. Itt két tyrust különböztet meg. Az elsőhöz tartoznak azon esetek hol az oldás folyama alatt új vegyek nem képződnek, tehát minden egyesüléstől ment, tisztán physikai a processus. A másodikhoz a többi esetek, midőn ugyanis az oldásnál többé kevésbé állandó vegyek keletkeznek, tehát bizonyos mérvű vegyi egyesülés megy végbe.

Az első típusra nézve következő szabályok állíthatók föl.

1. Az oldhatóság nő a hőmérsék emelésével s bizonyos fok elérésével maximumot ér el, mikor minden arányban keverhető a két folyadék.

2. A két folyadék kölcsönös oldhatósága különböző nagyságú; mindig az oldhatóbb, melynek cohesiója nagyobb.

3. Az oldás folyama alatt hő absorbtio történik, mely egyenlő részek szerinti keverékeknel maximumot ér el.

4. Az óldatok hőkapacitása vagy egyenlő, vagy nagyobb, mint az egyes alkatrészek közép hőkapacitása.

A második typus alá eső eseteknél következőket tapasztalt:

5. A kölcsönös oldhatóság nem nő szabályosan a hőmérsék emelkedésével, hanem az azt jelképező görbe minimumokat s maximumokat mutat.

6. A cohäsioval semmi szabályszerű összefüggés nem mutatkozik.

7. Valamely képződött Hydrat oldhatósága mindig nagyobb, mint a megfelelő vízment vegyületé.

8. Azon vegyületek állandósága, melyek az alkatrészek nem egyenlő számú molekuljeiból képződtek, változik a szerint, a mint túlmennyiségben egyik vagy másik alkatrész (folyadék) van jelen.

9. Ezen különbségekből ered, hogy ily óldatoknál a hőfejlődés majd positiv, majd negativ, mert a positiv, melynek forrása a vegyülés, a negativ által, mely az óldás következménye, compensáltathatik, sőt le is győzethetik.

10. A keletkezett vegyeknek bizonyos hőmérséki határok közti állandósága, az oldhatósági görbe különböző menetében (maximum és minimumjaiban) jelentkezik.

A halmaz állapot befolyását a testek oldhatóságára is tanulmányozta a következő eredménnyel:

1. Szilárd testek jobban oldhatók, mint folyékonyak.

2. Ugyanazon hőmérséknél az elsők csak egy telített óldatot adnak, míg az utóbbiak kettőt.

3. Szilárd testek telített óldatai a megfelelő telítési hőfoknál keletkeznek; a telített folyadék óldatok pedig, azaz oly folyadék óldatok, melyek lehűtésöknél az óldott alkatrészt folyó állapotban kiválasztják, mindig csak a telítési hőfoknál magasabb hőmérséknél keletkezzenek.

4. Isomér óldatok mind keletkezésük módja, mind felbomlásuk hőmérséke, mind pedig bomlásuk termékei által különböznek egymástól.

5. Túltelített óldatok két felbomlási hőmérsékkel bírnak: az első, melynél a felbomlás bekövetkezhetik, a másik, melynél szükségképp bekell következnie.

6. Azon hőfok, melynél valamely szilárd test víz jelenlétében megolvad, az átmeneti fok (point de transition), mikor is a szilárd testnek vízben való óldata, átmegey, a víznek ugyanazon testben (a megolvadt állapotban levő szilárd testben) való óldatába.

J. K.

75. Jegeczes Arsenatok.

Coloriano. Bull. soc. chim. 45. 709. és Ber. XIX. (R.) 527.

Coloriano, a midőn fém Zn-et fölös Arsénsavval főzött és a szűrt óldatot vízzel hígítván, ismét főzte; ortho vagy klinorhomb. prismákat nyert, a melyek $As_2O_5 \cdot 2ZnO \cdot 3H_2O$ vagy $ZnHAsO_4 \cdot H_2O$ összetétellel bírtak. Ha igen hosszú ideig főzte, $As_2O_5 \cdot 4ZnO \cdot H_2O$ összetételű aljas sót nyert, a mely a természetben is előforduló Adamín.

$MnCO_3$ ból vizes Arsénsavval, hasonló eljárás mellett, prism. jegeczetket nyert $MnHAsO_4 \cdot H_2O$ összetétellel, mely vízzel hosszabb ideig főzve, átment $(As_2O_5)_2 \cdot 5MnO \cdot 5H_2O$ összetételű sóba. Ugyanez átalakulást szenved akkor is, ha zárt csőben 150° -ra lesz hevítve, csakhogy ilyenkor az aljas só csak 2 töm. H_2O -zel jeged. $CuCO_3$ és vizes Arsénsav az állásnál

átlátszó, fényes, kék lemezeket ad $\text{CuHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ összetétellel, melyek forró vízzel az Adaminnak megfelelő vegybe, az Olivenitbe mennek át. Végre ha fém Cu-et Arsensavóldattal zárt csőben 18 órán át $180\text{--}200^\circ$ -ra hevített, nyerte a $3\text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ összetételű sőt.

Dr. K. F.

76. A fekete rézéleg két különböző állapota.

Joannis. Compt. rend. 102. 1161. és Ber. XIX. (R.) 525.

A CuO , a szerint, a mint alacsonyabb vagy magasabb hőfoknál lesz előállítva, eltérést mutat bizonyos tulajdonságokban. Joannis meghatározta képződési melegét és számbavehető különbséget talált. A Nitrattól vagy a Sulfattól az izzításnál nyert CuO képződési melege 16.12 cal., míg az alacsonyabb hőfoknál előállított és 440° -nál szárított CuO é 18.22 cal. A különbség tehát 2.1 cal.

Dr. K. F.

77. Az Ezüstchromát oldhatósága Ammonitrátban.

Forbes Carpenter. Journ. Soc. Chem. Ind. 5. 286. és Ber. XIX. (R.) 528.

Ammoniumnitrát a melegben tetemes mennyiségben oldja az Ezüstchromátot, a lehűlésnél aztán a Chromát ismét kiválik szép túalakú jegecsekben. Kaliumnitrát hasonlóan oldja az Ezüstchromátot, ellenben a Natriumnitrát melegben nem old többet, mint hidegben.

Dr. K. F.

78. A Rézchlorür egy előállítási módja.

Cavazzi. Gazz. chim. 16. 167. és Ber. XIX. (R.) 548.

4 gr. CuCl_2 és 2 gr. Alphosphorossavasztrium 50 c.c. vízben, melyhez 30 csepp füst. HNO_3 adatott, oldva és $60\text{--}70^\circ$ -ra hevítve, Cu_2Cl_2 -t ad. Ez a lehűlés után szűrve, HCl -al savított vízzel és utána abs. Alkoholal mosva, vacuumban H_2SO_4 fölött lett szárítva. — A Cu_2Cl_2 képződését $2\text{CuCl}_2 + \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{HCl} + \text{Cu}_2\text{Cl}_2$ egyenlettel fejezi ki.

Dr. K. F.

79. Villamos áram behatása vízment Fluorhydrogénsavra.

H. Moissan Comptes rendus. T. 102. p.1543.

H. Moissan vízment Fluorhydrogénsavat electrolysisnek vetvén alá, a negatív sarkon Hydrogént, a pozitív sarkon pedig tiszta Fluort nyert, mely szintelen és Hígany által tökéletesen absorbeáltatik, Híganyfluorür képződése mellett. E gáz vízzel érintkezvén, azt rögtön felbontja, sok Ozon képződik és Fluorhydrogénsav. Olvasztott Chlorcalciummal Chlorót fejleszt, s Phosphorral érintkezésbe hozva, tűztűnemények közt Phosphorfluorürt ad. Jegeces Silicium ezen gázban meggyúl s Siliciumfluoriddá ég el. G.J.

80. A Hydrogén és Szénéleg alkalmas előállítási módja.

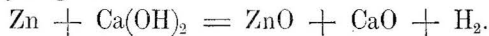
H. Schwarz. Berichte der deutsch. chem. Ges. 19. 1140.

Greville William (Chem. News. 51. 146) vette először észre, hogy a Zinkliszt, ha a levegőn állott, magasabb hőmérsékben Hydrogént fejleszt. Így nyert 6.479 gr. Zinklisztből 37.5 ccm. Hydrogént. Egy más kísérletben

lemért mennyiségű Zinklisztet hevítvén, a fejlődő Hydrogént izzó Rézoxgyd felett vezette el s a képződött vizet lemerte, a mi 0.035 gr.-ot tett ki, míg a hevítés alá vett Zink nedvességtartalma csak 0.0055 gr. víznek felelt meg. Greville Villiam a Zinknek ezen tulajdonságát megmagyarázandó, azon nézetnek adott kifejezést, hogy a Hydrogén a Zinklisztből csak vízfelbomlás folytán fejlődhetik, mely állítását kísérletekkel is igazolta. (Chem. News. 52. 205.) Zinklisztet vízzel nedvesített meg s erre 100°-nál állandó súlyig megszáritotta. Ezen Zinklisztből a hevítésnél nagymennyiségű Hydrogén fejlődött.

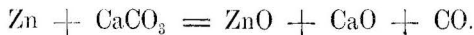
6.479 gr. Zinkliszt felvett 0.1924 gr. vizet s fejlesztett a hevítésnél 89.4 cem. Hydrogént.

H. Schwarz tekintettel Greville Villiam kísérleteire, a Hydrogén és Szénéleg előállítására czélszerű eljárást dolgozott ki. Zinklisztet 100°-nál kiszáritott, Ca(OH)₂ tal elkeverten izzít, midőn is szabályos áramban fejlődik a Hydrogén:



20 gr. Zinkliszt és 22.8 gr. Ca(OH)₂ ból nyert 5200 cem. Hydrogént, a mely 0° és 760 mm. nyomásnál 0.466 gr. Hydrogénnek felel meg, míg a theoria szeint 0.615 gr. Hydrogénnek kellett volna fejlődnie.

Ha pedig Zinklisztet Calciumcarbonáttal keverten izzítunk, Szénéleg fejlődik:



20 gr. Zinkliszt 30 gr. CaCO₃-al keverten adott az izzítás folytán 6820 cm. Szénéleg, míg elméletileg 6860 cemnek kellett volna fejlődnie. A nyert Szénéleg vegyileg tiszta volt.

Ezen eljárás, szerző szerint, egyike lesz a Szénéleg legalkalmasabb előállításainak.

G. J.

81. Dysporium, egy új elem.

Delafontaine. Pharm. Post. 1886. S. 574.

A szinképelemzés segélyével Delafontaine egy új fémet fedezett föl és pedig a Halmiumföldből, a melyből már 1878-ban a Halmiumot is nyerte. Winkler Germaniumjával és Linnemann Austriumjával*) a Dysporium a harmadika az ez évben felfedezett elemeknek. Dr. K. F.

82. Az Alkali földfémek Selenvegyei.

Ch. Fabre. Compt. rend. 102. 1469. és Ber. XIX. (R.) 523.

Ch. Fabre a BaSe-t, SrSe-t és CaSe-et úgy nyerte, hogy a Selenatokat a vörös izzásnál Hydrogénnel reducálta. A tiszta Selenitek fehérek, levegőn azonban könnyen változnak és megvörösödnek. Vízben kevésé oldhatók és a megvilágításnál nem mutatnak phosphoreszenziát, mint a megfelelő Kénegek. A Seleniteket calorimeterben híg HCl-ban oldván, a következő hőmennyiségeket észlelte:

| | |
|---------------------------|------------|
| (BaSe, 2HClAq) | 33.90 Cal. |
| (Sr Se, 2HClAq) | 33.64 " |
| (CaSe, 2HClAq) | 34.80 " |

*) Az Austrium legközelebb Lecocq de Boisbaudron által a Galliummal találtatott azonosnak. Szerk.

A Seleniteknek ezen értékek alapján kiszámított képződési melege nem igen különbözik a megfelelő kénvegyületek képződési melegétől.

Fabre megmérte azon melegmennyiséget is (Compt. rend. 103. 53.), mely képződik, ha a Se az üvegnemű módosulatból a fémbe megy át. Ez átalakulás ugyanis akkor történik, ha az üvegnemű módosulat körülbelül 97°-ra lesz hevítve. A főlhevítés víz és conc. H_2SO_4 keverékével történt. Egy atóm Se-re az átalakulási meleg 5.58 cal. Ellenőrzésül a Se két modificatióját föls Br.-vízben oldotta. Az üvegnemű Se egy atómsúlya 5.76 caloriával többet adott, mint a fém. Végre megmérte még a SeH_2 képződési melegét (Compt. rend. 103. 131.). A SeH_2 -t e végből calorimeterben Fe_2Cl_6 — H_2O_2 és H_2SO_3 -val bontotta el. A háromféle reactió jól összevágó számokat adott. Középertékül 18.88 calóriát nyert. A SeH_2 oldási melege 9.26 cal.

DR. K. F.

II. Szerves vegytan.

83. Új módszer a Silíciumnak szerves vegyekben való meghatározására.

A. Polit. Ber. d. d. chem. Ges. 1886. XIX. p.1024.

A Silícium eddig csak oly szerves vegyekben volt pontosan meghatározható, melyek nem illanak el, azaz melyek elhamvasztásuknál visszahagyák a Silíciumot egész mennyiségében, mint SiO_2 ot. Miután sok esetben szükséges a Silícium-tartalmat illó vegyekben is meghatározni, szerző kidolgozott egy erre alkalmas eljárást. Az elv és az eljárás lényege hasonló a Kjeldahl-féle légenyemhatározási módszerhez. Forró koncentrált Kén-savban feloldjuk az anyagot s Felmangansavaskalival oxydáljuk. Ilyenkor a Silícium mint vízment Kovasav válik ki.

Legalkalmasabb a következő eljárás: ± 20 ccm. conc. (füstölő) Kén-savban feloldjuk az anyagot. Erre bürettából koncentrált Chamäleonoldatot folyasztunk hozzá. Először barna csapadék keletkezik, mely a melegítésnél feloldódik s az oldat kitisztul. Mindaddig folytatjuk a Chamäleon-oldat hozzáadását, míg egészen felbomlott az anyag. Kihűlés után felhígítjuk s szűrőn összegyűjtjük a keletkezett Silíciumdioxydot. Ezen csapadék rendszeren még tartalmaz Mangansuperoxydot. Ezért koncentrált Sósavval kifőzendő, ennek kioldására. Oly esetekben, hol erősen visszatartja a Mangant a Kovasav, Szóda s kevés Salétrommal megömlesztendő s erre rendes úton meghatározandó.

Az ezen módszerrel végrehajtott controll elemzések kielégítő eredményt adtak.

J. K.

84. Szénhydrogének lehasítása aromás Sulfosavakból túlhevített vízgőz segítségével.

Werner Kelbe. Berichte d. d. chem. Ges. 1886. XIX. p.92.

Az aromás Sulfosavak felbontása vízgőzzel, nem új dolog. Alkalmazta ezen eljárást már Henry E. Armstrong K., E. Schulze s mások. Ezen út alkalmas a Szénhydrogének egymástól való elválasztására, miután ezeknek Sulfosavai nem ugyanazon hőfoknál bontatnak fel a vízgőz által. Ennélfogva mint általános s sok esetben célhoz vezető reactió kiterjedtebb figyelmet érdemel.

Szerző foglalkozott a gyantaszesz Szénhydrogéneinek elválasztásával és e részt a Caro-féle eljárással, — ugyanis a Sulfosav ammonsóinak száraz lepárlása által — jó eredményt ért el sok esetben. De némelykor ez eljárás egészen cserben hagy, a mikor az Armstrong-féle módszer azon módosítással, hogy 100°-ú vízgőz helyett erősen túlhevített vízgőzzel történik a lepárlás, igen jó eredményt ad. A Sulfosavak sóinak felbontása is bizton elérhető, ha előbb még a sulfosav felszabadítására középtöménységű (1:3) Kénsavat veszünk s azután vezetjük be a vízgőzt. A szabad Sulfosavak száraz állapotban is elbonthatók túlhevített vízgőzzel.

A felbontás végrehajtására legalkalmasabb a következő berendezés: Hűtővel ellátott, felfelé állított s görbített nyakú görebe helyezük el a Sulfosavassó kénsavas oldatát, s réz csövön át vezetünk bele, égetőkemencében, rézcsőben túlhevített vízgőzt. A felbontás simán megy végbe s a Szénhydrogén a vízgőzzel együtt átpárolog. A görebe még egy hőmérő nyúl bele. A kénsavas oldat szükség szerint 180—220°-ig előre melegítendő.

J. K.

85. Nehány új Pyridinaljról.

A. Ladenburg. Compt. rendus. 103. 692.

Ladenburg ezen értekezésében átnézetet nyújt néhány újabb Pyridinszármazék felett, melyek részint mások által, részint saját laboratoriumában állítottak elő.

α -Methylpyridin (Pikolin) C_6H_7N Weidel által fedeztetett fel az állati olajban. Forr 128—129°. Vízrel és Alkohollal elegyül. Fajsúlya 0°-nál = 0.9656. Jellemezve van vízben nehezen oldódó kettőssója által, melyet Higanychloriddal képez. E só alkotása $C_6H_7N.HCl.2HgCl_2$, mely olvad 154—155°C nál s igen alkalmas a tiszta Pikolin előállítására.

β -Methylpyridin C_6H_7N . Baeyer állította először elő az Acroleinammoniakból, és később Weidel által az állati olajból is izoláltatott. Előállítás legkönnyebben Zanoni eljárása szerint történhetik, Glycerin és Acetamin elegyének Phosphorsavanhydriddal kezelése által. Forr 142°C-nál s fajsúlya 0°-nál = 0.9771. Platinchloriddal kettőssójának alkotása $(C_6H_7N.HCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Ez olvad 214°-nál s nehezen oldható. Aranykettőssója $C_6H_7N.HCl.AuCl_3$, olvad 183°-nál s vízben nehezen oldódik. Higanykettőssója $(C_6H_7N.HCl)_2HgCl_2$ finom tútket képez s olvad 143°C nál.

γ -Methylpyridin C_6H_7N . Hofmann és Behrmann állította elő az Isonikotinsavból. Kismennyiségben nyerhető a Pyridin-jodmetylatból is, ha azt magasabb hőmérséknek tesszük ki. Forr 144—145°C-nál s fajsúlya 0° mellett 0.9708. Platinkettőssója $(C_6H_7N.HCl)_2PtCl_4$ olvad 225°-nál s vízben nehezen oldható.

$\alpha\alpha$ -Dimethylpyridin C_7H_9N . Nyerhető az állati olajból. Higanychloriddal képezett kettőssója segítségével. Forr 142—143°C nál és fajsúlya 0°-nál = 0.9424. Aranysója sárga tútket képez s olvad 153°-nál. Az alj Hantzsch által syntheticus úton is előállítottatott.

$\alpha\gamma$ -Dimethylpyridin C_7H_9N . nagymennyiségben az Oleum Dipeliben jön elő, melyből elő is állítható. Forr 157°-nál, nehezen oldódik vízben. Fajsúlya 0° nál = 0.9503. Higany kettőssója ezen alkotással bír $(C_7H_9N)HCl.2HgCl_2, \frac{1}{2}H_2O$. Platin kettőssója meglehetősen könnyen oldódik, s jól jeged; olvad 219—220°-nál. Aranykettőssója nehezen oldódik s ne-

hezen jegecedik; olvad 180°-nál. Hantzsch synthetikus úton előállította. Oxydationál a 235°-nál olvadó Lutidinsavvá alakul át.

α -Aethylpyridin. C_7H_9N . Mint főtermény áll elő, ha a Pyridinjodaethylre magasabb hőmérsék hat. Forrpontja 150°-nál fekszik, nehezen oldódik vízben, s Alkohollal elegyedik. Platinkettőssója vízben meglehetősen oldódik, s olvad 168—70°-nál. Aranysója olvad 120°-nál, míg a Pikrinsavassó olvadás pontja 110°-nál fekszik. Oxydationál Picolinsavat ad.

γ -Aethylpyridin. C_7H_9N . Forr 165°-nál. E vegyület mindig képződik az α -Aethylpyridin mellett, a Pyridinjodaethyl hevítésénél, melytől nehezen oldható Platinkettőssója által választható el. Platinkettőssója 208°-nál, Aranykettőssója 138°-nál, míg Pikrinsavassója 163°-nál olvad. Oxydationál Isonikotinsavat ad.

$\alpha\gamma$ Diaethylpyridin $C_9H_{13}N$. mindig képződik az előbbi vegyület mellett. Forr 187—188° között. Szaga kellemetlen, s vízben alig oldódik. Oxydationál, a fentebb említett Lutidinsavat adja.

α -Propylpyridin $C_8H_{11}N$. E vegyület képződik Pyridinnek Jodpropyllumal hevítése által. Forr 158—159°-nál, szaga kellemetlen s vízben alig oldható. Képez egy 168°-nál olvadó Platin, és egy 116°-nál olvadó Aranykettőssót. Oxydationál Picolinsavat ad.

γ -Propylpyridin $C_8H_{11}N$. Előáll mindig az α -Propylpyridin képződésénél. Forr 177—78°-nál s oxydationál ϵ -Nikotinsavat ad.
G. J.

86. A Durranóhigany és a Hydroxylamin előállítása.

Ernst Beckmann. Berichte der deutsch. Chem. Ges. 19. S. 993.

Carstanjen és Ehrenberg (Journ. f. prakt. Chem. [2] 25. 233.) azon észlelete, hogy a Durranóhigany Sósavvali kezelésnél Hydroxylaminat ad, míg eddig nem talált gyakorlati alkalmazásra, mivel nagyobb mennyiségű Durranóhigany előállítása mindég veszélyel járt.

E. Beckmann ez okból a Durranóhiganynak az ismert Liebig-féle előírat szerinti előállítási módját, a lipcei laboratoriumban anynyira tökéletesíttette, hogy most állítólag tetszés szerinti mennyiségben lehet azt minden veszély nélkül előállítani.

Az eljárás következő:

Mintegy 50 gr. Higany, közönséges hőmérséknél 600 grm. 1.4 fajsúlyú Légenysavban lesz föloldva. A nyert zöldes oldatot egy 5 literes széles szájú lombikba öntjük, melyet előre kipróbáltunk, hogy a gyors hőmérséki változást kiállja, s 25—30°-ra lehűtve, hozzáöntünk 550 grm. 98.5%-os Alkoholt, mely szintén 25—30° hőmérsékű.

Az Alkohol hozzáadásánál először betöltjük az Alkohol felerészét, mire tüstént erős pattogás áll be s később a folyadék sárga színe a vörösbarnába kezd átmenni.

E pontot jól megfigyeljük, s mikor bekövetkezik, gyorsan még több Alkoholt töltünk, mert ellenesetben egy, habár veszélytelen explosio áll be, mely a folyadékot a lombikból kilöki.

Az Alkohol hozzáadására a folyamat hevélye csendesül, de gyakran csak pillanatnyi időre, a mikor újból új és új Alkoholt töltünk hozzá, míg az egész 550 gr. elfogyott.

A folyamat hevélye függ az Alkohol és Légenysav kezdeti hőmérsékétől s továbbá attól, hogy gyorsan, vagy lassan adogatjuk be az Alkoholt.

A behatás lefolyása alatt nagymennyiségben lépnek fel átlátszatlan fehér gőzök, melyeket legezészerűbben csövön át a szabadba vezetünk, ügyelve arra, nehogy lánggal érintkezzenek, mert hevesen elrobbannak. A mint a lombikban a fehér gőzöket barnavörösek kezdik felváltani, a folyamatot 1 liter víz hozzáöntése által megszüntetjük, mire a Durranóhigany szürkés fehér por alakjában leválik.

Ezen eljárásban, ha kevés gyakorlattal is rendelkezünk, két lombikkal dolgozva $\frac{1}{2}$ nap alatt kényelmesen 1 klgm Durranóhiganyt állíthatunk elő.

Ha Durranóhiganyt többszörös vízzel kimosás után, még amugy nedvesen, Carstanjen és Ehrenberg utasítása nyomán, Sósavval kezeljük, minden veszély és nehézség nélkül nyerjük a Sósavashydroxylamint.

250 gr. Higany átlag 100 gr. Sósavas Hydroxylamint ad. Ezen eljárás szerint (nem számítva a munkát, világító gázt és felhasznált Kénhidrogént) a Sósavas Hydroxylamin 100 grmjá kerül 7.5 Márkba, míg 100 grm. ára jelenleg a kereskedésben 30 Márk.

Beckmann végre a Hydroxylaminsósavassójának eltartására nézt ajánlja, hogy bura alá, hol KOH darabok vannak, helyezzük el.

G. J.

87. Ulexin, új alj az Ulex europaeusból.

A. W. Gerrard. Pharm. Post. 1886. S. 555. The pharm. J. and Transact. 1886.

Az Ulexin A. Gerrard szerint szintelen, szagtalan, keserű és gyengén égető ízű jegeczeket képez, melyek vízben könnyen oldódnak és erősen aljas oldatot adnak. Hevítve sárga, kormozó lánggal égő füstöt fejleszt. Kis mennyiségei óraüvegen HNO_3 — HCl — HBr , H_2SO_4 és Oxálsavval jól jegező sókat adnak, melyek vízben könnyen oldhatók. A tiszta alj vizes oldata Kénsavasvassal zöld, Légenysavashiganynyal fekete, és HgCl_2 -dal fehér csapadékot ad.

Dr. K. F.

88. Phenol-ureum.

Dr. H. Eckenroth. Pharm. Post. 1886. S. 555. Arch. d. Pharm.

Eckenroth a Phenol-ureumot, egy igen laza és már az oldásnál alkotó részeire bomló testet, úgy nyerte, hogy Diphenylcarbonatot kevés forró Alkoholban oldva, ehhez lassanként a kiszámított mennyiségű Salmiakszeszt adta, erre vízfürdőn az NH_3 szag eltűntéig digeralva, hűlni hagyta. A Phenol-ureum szintelen, fényes apró lemezek alakjában válik le. Ez a Phenol és Ureum összes tulajdonságait mutatja. A vizes oldat Fe_2Cl_6 -dal az ismert ibolya színt adja, NaOH -al hevítve pedig Ammoniakot fejleszt. A jegeczek levegőn könnyen má'ának, elveszítvén Phenol tartalmuk egy részét; 30 — 35°C -ra óvatosan hevítve, a Phenol majdnem teljesen elhajtható. Az olvadáspont 61°C -nál fekszik. Az elemzés $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ képletet eredményezett.

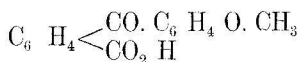
Dr. K. F.

89. Az Anisophtaloylsavról.

C. Nourisson. (Ber. XIX. 2103.)

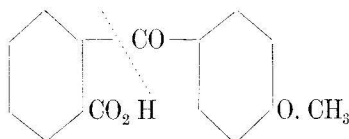
A Friedel és Crafts'-féle reactió eddig csak a Szénhydrogénekre volt alkalmazva. C. Nourisson az Anisollal kísértette meg a reactiót. Phtal-

sav-anhydrid (50 gr.) Anisol (150 gr.) és Al_2Cl_6 (80 gr.) egymásra hatásánál egy testet nyert, mely Anisolphtaloylsavnak

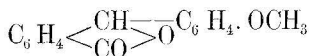


tűnt ki.

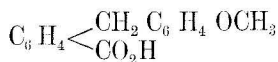
Ez 142—143°-nál olvadó jegeczeket képez, vízben igen keveset, Alkoholban, Aetherben stb. könnyen oldódik. Előállította a Na, NH_4 , K, Ca, Ba, Ag és Cu sóját. A Sav KHO-al 290—300°-ra hevítve elbomlik, Benzoesavra és Paraoxybenzoésavra. Ez elbomlás a mellett szól, hogy a CO és $\text{O} \cdot \text{CH}_3$ csoportok a para helyzetben vannak benne:



Br-al és Ecetsavval zárt csőben 100°-ra hevítve, egy 194—196°-nál olvadó Monobromterményt ad: $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Br}$. Savanyú oldatban a reductio-nál egy

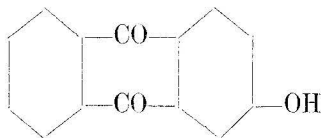


összetételű, lactonszerű testet képez, mely 116—117°-nál olvad és fehér tűkben jéged. Aljas oldatban a reductio teljesebb, a mennyiben egy

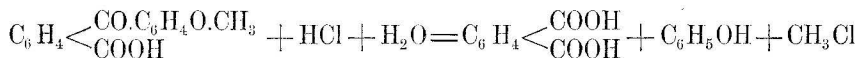


összetételű, 110—111°-nál olvadó és fehér tűkben jégedő test jön létre.

Az Anisolphtaloylsav közönséges H_2SO_4 -val 150°-ra hevítve, átalakul Oxyanthrachinónná

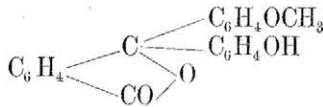


mely aransárga, 290°-nál még meg nem olvadó lemezekben jéged. Zn. porral az Anisolphtaloylsav a hevítésnél Anthracént ad. 8—10 rész közönséges conc. HCl-val zárt csőben 150°-ra hevítve



egyenlet értelmében Phtalsavra, Phenolra és Methylchloridra bomlik; de képződik mellette még egy közelebről meg nem vizsgált test, melyet C. Nourisson egy Phtaleinnek tart.

Anisólphtaloylsav, Phenollal és SnCl_4 -dal $115\text{--}120^\circ$ -ra hevítve, egy



összetételű, condensált terményt ad, melynek tulajdonságai is Phtaléin testre vallanak. Dr. K. F.

90. Hangyasavasammonium behatása Benzaldehyde és Benzophenonra.

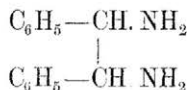
R. Leuckart és E. Bach. (Ber. XIX. 2128.)

Benzaldehyd főzésénél Hangyasavasammoniummal, Leuckart és Bach egy oly terményt nyert, mely Alkoholal két részletre volt elválasztható. Az oldható részlet a Tribenzyl-aminen kívül tartalmazta még a Formyldibenzylamint, a Dibenzylamint, a Formylmonobenzylamint és a Monobenzylamint. Az Alkoholban oldhatlan, magasan olvadó részletet még nem vizsgálták meg. A Formyldibenzylamin 52° -nál olvad, HCl -al észappanosítva, a Dibenzylaminchlorhydratot és a szabad Dibenzylamint adja.

Benzophenonból hasonló reactio segélyével CO_2 , CO és $\text{CO}(\text{ONH}_2)_2$ -on kívül főleg Formylbenzhydrylamint $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CHO}$ nyertek. Ez vastag prismákban jéged és 132° -nál olvad.

Előállították ebből a szabad alj Chlorhydrátját, egy 270° -nál olvadó és hosszútűkben jégedő testet, valamint ennek PtCl_4 ket és-sóját. Maga a szabad alj levegőn gyorsan vesz föl CO_2 -at és átalakul Carbonáttá. A Chlorhydrat Kaliumisocyanattal a Benzhydrylureumot $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ adja (143° old.)

Benzoin és Benzil Hangyasavasammoniummal a hevítésnél szintén adnak szépen jégedő terményeket, de ezeket még nem vizsgálták meg behatóan. Ez úton az Aethylendiaminnek megfelelő Diphenylaethylendiaminhez



reménylenek jutni.

Végre fölemlítik, hogy a Kámfor Ammonformiattal $230\text{--}240^\circ$ -ra hevítve, egy szilárd terményt ad, melyből egy 60° -nál olvadó és szépen jégedő test volt izolálható. Ezt szintén Formyl vegynek tartják, mert egy Chlorhydratot ad és ebből leválasztottak egy Piperidín, — de némileg Kámforszagú aljat, mely $199\text{--}200^\circ$ nál változatlanul forrt és 158° körül olvadt. A Menthol és Carvol Ammonformiat iránti viselkedését még tanulmányozzák. Dr. K. F.

91. Az Azotestek közvetlenül bromozott és nitrált terményei.

J. V. Janovsky és L. Erb. (Ber. XIX. 2155.)

Az Azobenzol monosubstituált terményei közül eddig csak a Gerhardt és Laurent által felfedezett p-Nitrozobenzol és az ebből nyert p-Amidoazobenzol vala ismeretes. Werigo, Halogenek közvetlen behatásánál csak di, illetőleg tetrahalogénezett terményeket nyert.

K. Heumann nemrég (Ber. XIX. 1686.) Rézchlorür segítségével *o*-Chlorazobenzolt állított elő. Janovsky és Erb több Monosubstituált terményt írnak le, és pedig *o*, *p* és *m*, Bromazobenzolt, *o*-Nitro és *o*-Amidobenzolt.

Azobenzol Jégez-tben oldva és gyenge melegítés mellett a theor. mennyiségű Br-al kezelve, jegezes keveréket ad. Hideg Alkoholból való átjegeztésnél nyerték az oldatlanul visszamaradó *o*-Bromazobenzolt, mely 187°-nál olvadó, aranyfényű lemezekben jeged. Az Alkoholban feloldott részlet fract. kijegeztésnél adta a nehezebben oldódó *p*-Bromazobenzolt, egy 85°-nál oldódó, gyémántfényű, aransárga tükben jegedő testet, és a könnyebben olvadó *m*-Bromazobenzolt, mely 53—55°-nál olvad és narancssárga nagy lemezekben jeged.

Az Azobenzol Jégezet oldatban nitrálva, *o*-Nitrozobenzolt ad, mely 127°-nál olvad (a *p*-Nitrozobenzol 137°-nál.)

Jellemzők az Azobenzol Nitrovegyeire nézve a következő, az állástól függő színreakciók. *o*-Nitrozobenzol alkoholos oldatban, NaOH vizes oldatával kezelve és Ammonsulphydrattal melegítés mellett reducálva zöld színeződést ad, míg a *p*-vegy, hasonló eljárás mellett, kéket. E reakciót a Petriew-féle Trinitrozobenzol is mutatja. A Nitro-vegyek Aceton oldatban, egynehány csepp alkoh. KHO-tal pompás ibolya vagy vörösbarna színeződést adnak. Janovsky és Erb azt hiszik, hogy itt complicált összetételű Chinolinek képződtek.

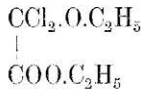
Az *o*-Nitrozobenzolból a reductionál nyert Amidoazobenzol igen hasonlít a *p*-vegyhez, csak hogy sokkal világosabb sókat ad.

Dr. K. F.

92. Az Aethyloxalsavchlorid képződéséről.

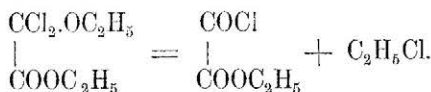
R. Anschütz. (Ber. XIX. 2158.)

PCl₅ behatásánál Amyl- és norm.-Propyloxalsavaetherre Anschütz Dichlorglycolsavdiamylt, illetőleg Dichlorglycolsavdi-norm.-Propylaethert nyert (Ber. XIX. 1442.). V. Richter ellenben kimutatta, hogy PCl₅ behatásánál Oxalsavaethylaetherre, Aethyloxalsavchlorid képződik (Ber. X. 2228.). A kérdés eldöntésére, hogy a két előbbi Aether miért viselkedik PCl₅ irányában máskép, mint az utóbbi, Anschütz újból tanulmányozni kezdte e testek PCl₅ iránti viselkedését. Ő az Oxalsavaethylaetherből a PCl₅ behatásánál nyert terményt igen kis nyomás alatt (15—16 mm.) párolta át, és ily módon nem nyerte az Aethyloxalsavchloridot, hanem a Dichlorglycolsavdi aethylaethert

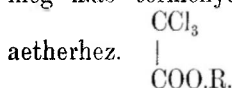


mely 89°-nál forró, szintelen, Oxalsavaetherszagú folyadékot képez. Ezen Aether közönséges nyomásnál Paraffin fürdőben, visszafolyó hűtő alkalmazása mellett főzve, C₃H₅Cl kiválása mellett, a 134—135°-nál forró Aethyl-

oxalsavchloridba | ment át.



Miután a Dichlorglycolsavdi-norm.-Propylaether magasabb hőfokra hevítve, szintén átmegy norm. Propyloxalsavechloridba, Anschütz bizonyítékát adta annak, hogy a Dichlorvegyek csak közbülső termények. Ő reményli továbbá, hogy a PCl_5 behatásánál a Dichlorglycolsavaetherekre, még más terményekhez is fog jutni, így különösen a Trichlorezcetsavaetherhez.



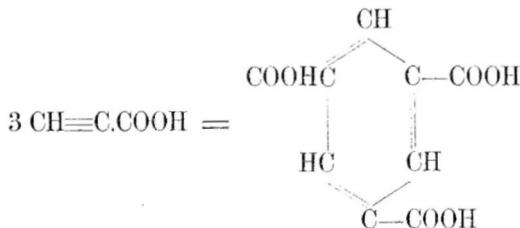
Dr. K. F.

93. A polymer Propargylsav.

A. Baeyer. (Ber. XIX. 2185.)

Baeyer azt észlelte, hogy a Propargylsav levegő kizártával, a napfénynek kitéve, megsárgul és néhány hét múlva prizmás jegeczeket választ le, melyek 300° -on felül olvadnak és e mellett fellengülnek. Egy alkalommal Propargylsavra lévén szüksége, ezt savanyú Acetylendicarbonsavaskaliumból készítette, és az itt nyert anyalúgot, mely még sok Propargylsavat tartalmazott, félre tévé. Ezen anyalúgból, mely 9 hónapig volt a fénynek kitéve, váltak ki a jegeczek s Aetherrel még több vonatott ki az anyalúgból. Az aetheres kivonatban Propargylsav és Acetylendicarbonsav mellett foglaltatott ezen test, mely azonosnak bizonyult a Propargylsavból közvetlen úton nyert s már régebb óta ismert Trimesinsavval. Triethylaetherje is teljesen megegyezett a Fittig által leírt Trimesinsavaethylaetherrel (132° olv.)

A Propargylsav átalakulása a polymer Trimesinsavvá



Baeyer szerint tehát megfelel az Acetylen és Bromacetylen átalakulásának a vele polymer Benzollá, illetőleg Tribrombenzollá. Dr. K. F.

94. A többszörösen nitrált aromás anyagok részleges amidozása SnCl_2 segélyével.

R. Anschütz és F. Heusler. (Ber. XIX. 2161.)

A többszörösen nitrált aromás anyagok részleges amidozására eddig a H_2S vagy a $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ használtatott. Kekulé kifejti tankönyvében (II. köt. 579. l.), hogy az Sn híg HCl -vel teljes reduciót eszközöl; e mellett főemlíti azt is, hogy a Dinitrobenzol alkoholos oldatban, a kiszámított mennyiségű Sn hozzáadására és HCl gáznak az oldatba vezetése által Nitroamidobenzollá is redukálható. Anschütz és Heusler ilyen részleges redució keresztülvitelére, SnCl_2 -t használnak alkoholos oldatban; így nyerték a m-Dinitrobenzoból a m-Nitroanilint, az o-p-Dinitrotoluoból a Nöltling és Collin által nemrég (Ber. XVII. 268.) felfedezett o-Amido-p-Nitrotoluolt; az o-Nitro-p-Amidotoluolt ellen-

ben, — mely alkoholos $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -mal való reductionnál kizárólag képződik — ez úton nem nyerhették.

Ebből tehát kivonható azon érdekes adat, hogy az SnCl_2 alkoholos HCl -ban az o-p-Dinitrotoluol épen azon Nitrocsoportját redukálja, mely a $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ alkoh. oldata által nem lesz megtámadva. Dr. K. F.

95. A Hydrazoïnekről.

H. Cornelius és B. Homolka. (Ber. XIX. 2239.)

H. v. Perger egy nemrég megjelent közleményében (Monatsh. d. Ch. 1886. 191. és Ber. XIX. 2140.) Methyloxychinizinek-ről értekezett, a melyeket a Hydrazovegyületek behatásánál Acetecetzetaetherre és Acetondicarbonsaevaetherre nyert.

H. Cornelius és B. Homolka szintén észlelték a Ketonsavaetherek condensatióját Hydrazobenzollal, de miután a kutatás e teréről Perger által le lettek szorítva, ők az Aldehydekek condensatióját Hydrazobenzollal tanulmányozták. Ezen új vegyület-csoport elnevezésére a Hydrazoïn nevet ajánlják. E csoport első képviselőjének, a Benzhydrazoïn előállítására, következőleg jártak el. 1. töm. Hydrazobenzolt 1. töm. Benzaldehyddel olajfűrdőn $120-150^\circ$ -ra addig hevítettek, míg egy próba, jegesvízzel leöntve, jegeczekké meredt. A fölös $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ vízgőzzel lett elhajtva s a visszamaradó terményt forró alkoholban oldották és erre annyi forró vízzel kezelték, míg épen gyenge zavarodás állott be. A kihűlésnél a Benzhydrazoïn szép, fényes, barnás-sárga jegeczekben váltott le, melyek 55° -nál olvadtak. A Benzhydrazoïn szerintök



constitutióval bír, és e szerint 1 töm. Hydrazobenzol és 1 töm. Benzaldehydből 1 töm. H_2O kilépése mellett képződik.

Előállították, de behatóan nem vizsgálták még meg a következő Hydrazoïneket:

Ortho nitro benzhydrazoïn. 66° -nál olvadó, pompás sárga-vörös táblák.

Metamethyl benzhydrazoïn. 64° -nál olv. vörös-sárga tűk.

Orthoxy benzhydrazoïn. 58° -nál olv. sárga-barna táblácskák.

Ortho nitro fahéjhydrazoïn. 69° -nál olv. világos-sárga jegeczek.

Furfurhydrazoïn. 59° -nál olv. pompás tűk.

Végre munkába vették a Chinolinhydrazoïnekek vizsgálatát.

Dr. K. F.

96. A Thio- β -dinaphtylamin és egynehány derivatuma.

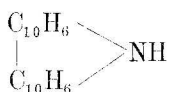
(C. Ris. Ber. XIX. 2240.)

Számos szerves test kénnel hevítve, H_2S fejlődés mellett átmeny kénezett vegybe. Ris ily módon a β -Dinaphtylaminból a Thio- β -dinaphtylamin t



10. r. β -Dinaphtylamint, 2·4 r. S-el lassanként 250°-ra hevített. 10 órai hevítés után a tömeget hűlni hagyta, a midőn sugarasan megmeredő anyagot nyert. Ezt Benzolban oldotta és a fölös S eltávolítására réz porral főzte. Leszűrés után az oldatból a kihűlésnél kiváló Thio- β -dinaphtylamint sárgás-zöld csomókká egyesített tűkben nyerte, a melyek 236°-nál olvadtak. Conc. H₂SO₄-ban ibolya színnel oldódik, e szín HNO₃ hozzáadására sötétkék lesz és vízzel hígítva, piszkos vörös. Két tömecs Pikrinsavval 256°-nál olvadó kettős vegyét ad, mely majdnem fekete, fényes lemezekben jeged.

A Thio- β -dinaphtylaminból, ha azt rézzel CO áramban hevítette, egy sárgavörös kénment olajat nyert, mely β -Dinaphtylcarbazonnak



tűnt ki. Megtisztítása után 170°-nál olvadó, majdnem szintelen tűket képezett. Pikratja 221°-nál olvadó, sötét tűkben jeged. Acetylvegye pedig 143°-nál olvadó tűkben. Ha a Thio- β -Dinaphtylamint zárt csőben 250—280° ra kissé oxydált rézzel hevítette, Oxy- β -dinaphtylamint



nyert, mely citromsárga port képez. Ebből Acetylchloriddal a 235°-nál olvadó és sárgás, sugaras tűkben jegedő Acetyloxy- β -dinaphtylamint



állította elő.

DR. K. F.

97. A Chinon és Hydrochinon Amidoderivatumairól.

R. Nietzki és J. Preusser.

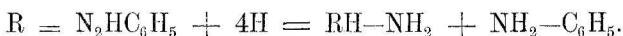
A Dinitrohydrochinont Nietzky már régebben (Ber. II. 470.) nyerte a Diacetylhydrochinon nitrálása és az Acetylesoportok leválasztása által. Ezen Dinitrohydrochinonból a Diamidohydrochinonhoz jutni, eddig nem sikerült. Ennek Chlorhydrátját most előállították és pedig következőleg. A Dinitrohydrochinont vagy a Diacetylderivatumot SnCl₂, HCl és Sn melegített keverékébe hozták és a teljes redució után, a majdnem szintelen oldatba HCl gázt vezettek. A Sósavasdiamidohydrochinon majdnem szintelen tűkben jeged. A belőle leválasztott szabad alj, levegőn gyorsan élenyül és sötétbarna lesz. Fe₂Cl₆ és PtCl₄ szintén élenyíti. A Chlorhydrat, Eczetsavanhydrid- és Eczetsavasztriummal hevítve, heves reakció mellett, a Diamidohydrochinon tetraacetyl vegyét C₆H₂(O.C₂H₅O)₂(NH.C₂H₅O)₂ adja. Ez Alkoholból 216°-nál olvadó tűkben v. lemezekben jeged. Igen érdekes alkaliák iránti viselkedése. Ezekkel zöld oldatot ad, a melyből a levegő hozzájárultával, csillámló tűk válnak le. Ezek a közönséges oldószerekben alig oldódnak; forró Jégecet oldja, de a hűlésnél belőle mussiv aranyserű lemezekben válik le. Azt hiszik,

hogy itt a $C_6H_2(NHC_2H_3O)_2O_2$ összetételű Diacetyldiamidochinon képződött, mert a reductionnál átmegey Diacetyldiamidohydrochinonba $C_6H_2(OH)_2(NHC_2H_3O)_2$. Ez utóbbi Alkoholból szintelen tűkben jeged és 240° -nál bomlás mellett olvad. Alkoholos oldata Fe_2Cl_6 -al kezeltetvén a fentemlített Chinonná oxydáltatik. A Chinon conc. HCl-val főzve, fekete tűkben jegedő és teljesen oldhatlan testet ad, mely valószínűleg Chinondiimid $C_6H_2O_2(NH)_2$.
Dr. K. F.

98. Primär Aminaljak egy új előállítás módja.

J. Tafel. (Ber. XIX. 1924. és 2414.)

A Würtz, Hofmann és Mendius-féle módszereken kívül, a primär Aminek előállítására, különösen kiemelendő a Hofmann által nemrég közölt módszer, mely abban áll, hogy a Savamidek Brom és Alkáliák behatása által teljesen tiszta primär Aminekbe vihetők át. Tafel most az Aldehydek és Ketonok Phenylhydrazidjeiből jutott tiszta primär Aminekhez, azokat alkalmas redukáló anyagokkal hozva össze. A primär Aminek a következő egyenlet értelmében jönnek létre:



Egynehány reductió már E. Fischer, F. Jourdan és A. Elbersnek is sikerült. Tafel legjobbnak találta a reductiót Na. amalgammal és Jégezettel. Egyszerű Ketonokból és Aldehydekből (Phenylhydrazidjeikből) eddig a következő primär Aminekét nyerte:

Aethylamin: Aethylidenphenylhydrazinból.

Isopropylamin: Acetonphenylhydrazinból.

Pentylamin: Methylpropylketonphenylhydrazinból.

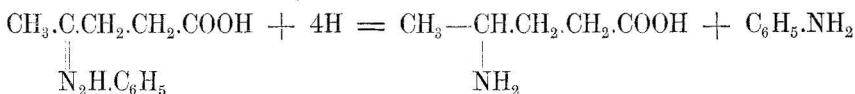
Oenanthylamin: Oenanthylphenylhydrazinból.

Benzylamin: Benzylidenphenylhydrazinból.

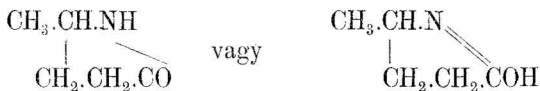
Phenylaethylamin: Phenylhydrazinacetophenonból.

Phenylpropylamin: Fahéjaldehydphenylhydrazinból.

E módszert complicáltabb, Carbonyl-csoportot is tartalmazó Keton-savakra alkalmazván, a Lävulinsav Phenylhydrazidjéből ily módon a γ -Amidovaleriansavhoz jutott:



A szabad Amidosav 193° -nál olvadó, fehér jegeczeket képez. Chlorhydratja pedig fényes lemezeket. A szabad Amidosav olvadás pontján felül hevítve, vizet veszít és átalakul egy Anhydridbe, melynek Tafel szerint



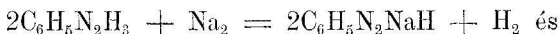
képletek valamelyike felel meg. Az Anhydrid levegőn mohón vesz föl vizet és szétfolyik. A vizes oldat híg H_2SO_4 -val és $NaNO_2$ -mal Nitroso vegyet ad, mely a Lieberman-féle reakciót mutatja. Zink porral destillálva, az Anhydrid egy olajat ad, mely a Pyrrrol reakciókat kitűnő fokban adja és melyről Tafel azt hiszi, hogy Methylpyrrolt tartalmaz.

Dr. K. F.

99. A Phenylhydrazin Na-vegyülete.

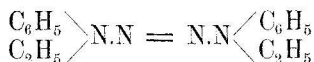
A. Michaelis. (Ber. XIX. 2448.)

Natrium behatásánál fölmelegített Phenylhydrazinra Michaelis egy Natriumvegyet nyert, a melynek képződését



egyenletek szerint magyarázza, mert az Anilin és NH_3 fellépését tényleg észlelte.

A Natriumphenylhydrazin fehér, jegeczes vegyét képez, mely leve. ön gyorsan nedvességet szí és szétfolyik. Hogy a $C_6H_5N.Na-NH_2$ és $C_6H_5NH-NH.Na$ képletek melyikének felel meg a Na. vegy, azt kimutatta az által, hogy összehozta BrC_2H_5 -lel, a midőn az E. Fischer által már leírt assym. Aethylphenylhydrazint $C_6H_5N.C_2H_5.NH_2$ nyerte, a mely Aetherben oldva, HgO -gel a szépen jegedő és jellemző Phenylaethyltetrazont

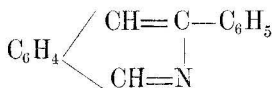


adta, a mely a sym. Aethylphenylhydrazinból $C_6H_5NH.NH.C_2H_5$ nem nyerhető. A Natriumphenylhydrazinból $C_6H_5.CO.Cl$ -dal előállította még a Benzylphenylhydrazint $C_6H_5N.C_7H_7.NH_2$. Dr. K. F.

100. Az Isochinolin synthesise.

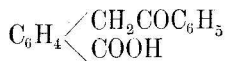
S. Gabriel. — Ber. d. d. chem. Gesellsch. 1886. XIX. p. 1653.

A Phenylisochinolin:

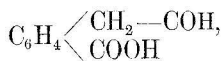


már régebben lett előállítva a β -Desoxybenzoincarbonsavból. Analog úton vélte a szerző a Phenylment Isochinolint nyerhetni.

E czélból, az előbbi utat követvén, a β -Desoxybenzoincarbonsav:



helyett, ki kellett volna indúlnia a Phenylecet-o-carbonsav Aldehydjéből

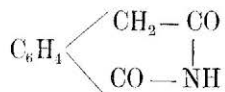


de minthogy ez még nem ismert, szerző a már ismert Phenylecet-o-carbonsavból

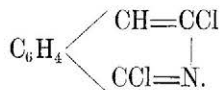


indúlt ki. Ezen sav ammonos oldatából lepárlás által nyerte a megfe-

elő Hom o - o - phtalimidot:

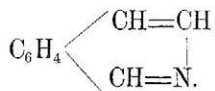


Ezen vegyből, mely már az Isochinolint jellemző atomelhelyezéssel bír, el kellett távolítani az Oxygent. Ezt úgy érte el, hogy előbb Chloral helyettesítette, a mi könnyen eszközölhető, 150—170°-nál 3 rész Phosphoroxchloriddal kezelés által. A nyert Chlorid forró Alkoholból átjégecztetvén, hosszú, lapos tűket képezett, melyek 122—123°-nál olvadtak s a Dichlorisochinolinak megfelelő:



összetétellel bírtak.

Ezen vegy 170°-nál tartatván 3 órán át vörös Phosphor és Jódhidrogén savval, egy Chloratomot Hydrogénnel cserél el s előáll a Monochlorisochinolin szintelen, hosszú 45°-nál olvadó tűkben. Ha a behatás még tovább tart és a hőmérsék 200° ra lesz emelve, úgy az utolsó Chlor is helyettesítetik s kapjuk a szabad Isochinolint:



Tulajdonságait bővebben még nem ismerteti, mert egyelőre csak igen keveset (0.2 gr.) nyert a tejes destillatumból, mint sósavas só. Sárga tús Pikrinsója 219—220°-nál olvad, a száraz Platin kettősső 260—264°-nál.

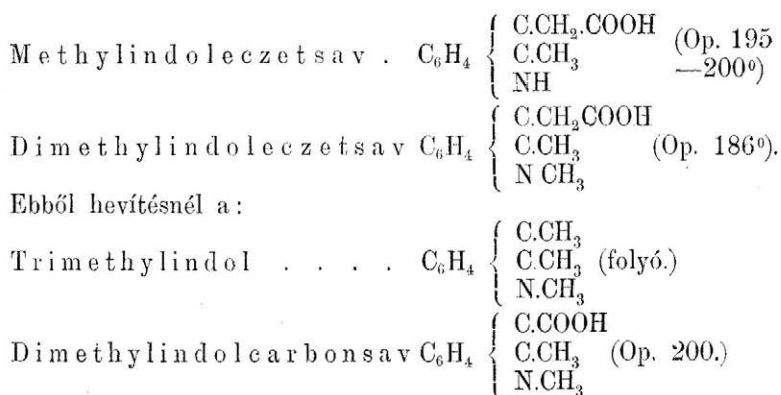
J. K.

101. Indol derivatumok synthesise.

Em. Fischer. Ber. d. d. chem. Ges. 1886. XIX. p. 1563.

Már régebb sikerült szerzőnek a Pyroszóllósav Phenylhydrazines vegyből, Sósav segélyével, Ammoniakot lehasítani s így Indolderivatumokhoz jutni. Ezen eljárást azonban nem lehetett általánosítani. Később Sósav helyett Zinkchloridot alkalmazván, jobb eredményeket nyert, melyek alapján sikerült számos és különböző Indolderivatumok előállítására alkalmas módszert kidolgoznia. Ez eljárás használható mind a primár mind a secundär aromás Phenylhydrazinek mellett, ha ezek vegyülve vannak oly telített Ketonok vagy Ketonsavakkal, melyek a Carbonyl mellett, még egy Methyl vagy Methylent tartalmaznak; vagy oly Aldehydekkel, melyek az Aldehyd csoport mellett Methylent tartalmaznak. Ezen általános alkalmazhatósága mellett még nagyon kényelmes is és dús eredményeket szolgáltat.

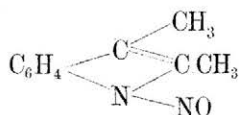
A reactio mindig ugyanazon értelemben megy végbe. A Phenylhydrazin végső Nitrogenje mint Ammoniak lép ki, a második Nitrogén egyesül a Carbonyl vagy Aldehydyökkel, s a szomszéd Methyl vagy Methylene, a Benzolmaggal lép összeköttetésbe. Általános schema gyanánt szolgáljon a következő négy vegyfolyamot:



Ezen vizsgálatokból az Indolderivatumok általános tulajdonságaira nézve következőket von le:

1. A primär Hydrazinekből nyert derivatumok mind tartalmazzák az Imidcsoportot.

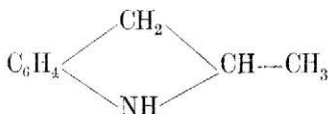
A Légenyesség ezekből azon származékokat, amelyeknél az Indolgyűrűben a Nitrogéntől legtávolabbi Szénatom Hydrogénje, alkylekkel van helyettesítve, Nitrosaminekké alakítja át. — Példa: a Dimethylindol Nitrosaminje:



Az Indol, Methylketol stb. ugyanily reactioban complicált, Légenytartalmú vegyületeket adnak.

A secundär Phenylhydrazinekből nyert származékok, tertiär Nitrogént tartalmaznak.

2. Az Indol homologjai termő Hydrogén által átváltoztatnak Hydro-származékokká pl. a Methylketol, Hydromethylketollá:



3. Azon derivatumok, melyek az Indolgyűrű szénatomjain két Alkylt vagy egy Carboxylt tartalmaznak, nem adják fenyőfaszállal az ismert szín-reactiót.

J. K.

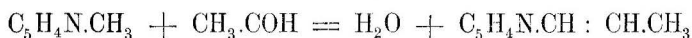
102. A Coniin synthesise Ladenburg által.

Dr. C. Stoechr. Arch. Pharm. 1886. 24. 689. Chem. Ztg. 1886. 79. 201.

A Coniin syntheticus előállítása foglalkoztatta már régebb óta Ladenburg-ot. Az út, melyen először haladott, hasonló a Hofmann által követetthez, mikor az Anilin magasabb homologjaihoz jutott. Ugyanis Jódalkyleket engedett behatni magasabb hőmérséknél Pyridinre, vagy a Jódalkyles terményeket 290—300° hőmérsékre hevítette. Ily úton Normal-Propyljodid s Isopropyljodid alkalmazása mellett, a reactionál

nyert termékből ismételt lepárlás által, vagy még jobban Platinkettőssójuk által, két alj volt elkülöníthető, melyeknek egyike az Ortho-, másika a Para-sorozathoz tartozott.

E közben sikerült Hofmannnak a Coniinből Hydrogen elvonása által oly aljat nyernie, melynek összetétele megfelelt a Propylpyridin-nek. Valószínűnek látszott most, hogy a Ladenburg által nyert Propylpyridineknek hidrogénezése által ismét vissza a Coniinhoz lehet jutni. A Pyridinnek és származékainak hidrogénezés általi átalakítása a Piperidin sorozathoz tartozó testekké Ladenburg módszerével quantitative sikerül (Vegy. Lap. IV. 5--6. lap.) Így ezen reakció végrehajtásánál most is előállott mindkét Propylpyridinből a megfelelő hatszor hidrogénezett alj ($C_8H_{11}N+6H$) s nagy hasonlóságot is mutattak a Coniinnal, de mégsem voltak azonosak vele. Erre Ladenburg az α -Methylpyridinből indult ki, azt Jacobsen és Reimernek, a Chinidinnek Benzaldehiddel condensálására sikeresen használt eljárásával, α -Allylpyridinné alakítván. E czélból az α -Methylpyridint (Picolin) Aethylaldehiddel condensálta, a víz elvonást Chlorzinkkel eszközölvén. A condensatio 250°-nál sikerült. A nyert alj szaga hasonlított a Hofmann-féle Conyryn szagához. Forrt 190—195° közt s képlete $C_5H_4N-C_3H_5$ -re talált. De csak kevés képződött belőle. Ezen alj forró abs. Alkohol s fém Natriummal reducáltatván, oly terméket adott, melynek Jódadmium vegye, többször átjegecztés s tisztítás után 117—118°-nál olvad s ugyanazon összetétellel bír mint a megfelelő Coniin vegy. Ha a condensatio csakugyan az említett vegyfolyam



szerint történt, úgy a Coniin synthesise sikerültnek tekinthető, s ez egyszersmind egy a természetben előforduló növényi alj mesterséges felépítésének első esete volna.

J. K.

103. A Pentamethylendiamin s Cadaverin azonossága.

A. Ladenburg. Ber. d. d. Chem. Ges. IX. 1886. p. 2585.

Mindjárt a Pentamethylen felfedezése után rámutatott Ladenburg a közel rokonságra, mely e vegy. között s egy, Brieger által a hús erjedésénél nyert alj közt létezik.

Ezen alj, mely azóta Brieger által tovább lett tanulmányozva, $C_5H_{14}N_2$ összetételű s Cadaverin-nak lett elnevezve. Bocklich is tanulmányozta, s mind valószínűbbé lőn a két alj azonossága. E kérdés végeleges eldöntése végett Brieger küldött Ladenburgnak a kérdéses aljból, ki azt össze is hasonlította az általa nyert Pentamethylendiaminnal (l. Vegyt. Lapok. IV. p. 113.)

Teljesen megegyezik a két alj, forrpontjuk, szagjuk s oldási viszonyaikban. A qualitativ reakciók is egy (Ferridcyanalium) kivételével, mind megegyeznek. Teljesebb összehasonlítás végett mindkettőből elő lett állítva a Higanymkettősső, de itt némi eltérés mutatkozott. (Pentamethylendiaminból $C_5H_{14}N_2$, 2HCl, 3HgCl₂, forró vízből átjegecztive. A Cadaverinből $C_5H_{14}N_2$, 2HCl, 4HgCl₂, alkoholos oldatból.)

Hogy az így támadt kételyeket teljesen eloszlassa, Ladenburg saját módszere szerint átalakította a Cadaverint Piperidinné, mi teljesen

sikerült. A nyert Imin-alj mind szabad alakban, mind sóiban teljesen egyezik a megfelelő Piperidin-alj és sóinak tulajdonságaival. Ezek után semmi kétséget sem szenved többé, hogy a két alj, t. i. a Cadaverin s Pentamethylendiamin egymással azonos. J. K.

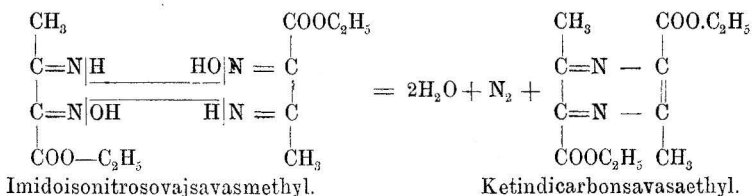
104. A Ketinekről.

L. Oeconomides. Ber. d. d. chem. Ges. XIX. 1886. p. 2524.

Wleügel az Isonitrosoaethylacetester reductiójánál Ketindicarbonsavat nyert. Ezen vegyfolyamat valószínűvé tett, hogy a Ketineken oly Pyridin-gyűrű foglaltatik, melynek egyik Methenylje (CH) Nitrogénnel van helyettesítve. Hinsberg muakái a Chinoxalinokról még valószínűbbé tették ezen nézetet. A Wleügel-féle sav könnyű bomlékonysága, s azon körülmény, hogy hevítésnél nem ad Anhydrid vegyet, arra utalnak, hogy a két Carboxylcsoport nem egymás mellett van.

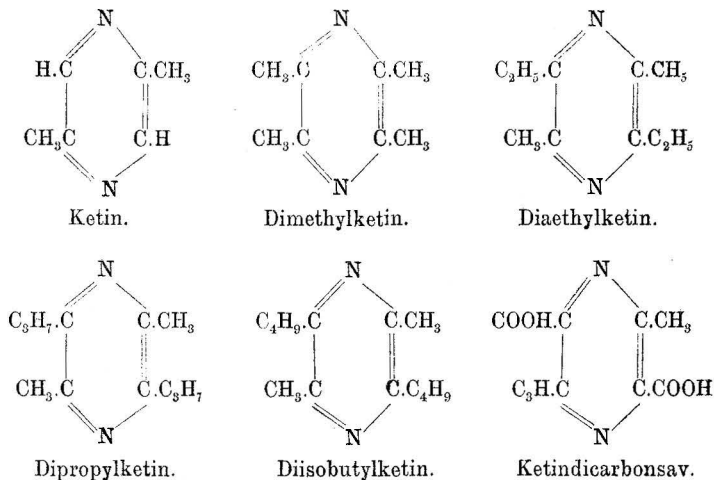
Szerző megakarván vizsgálni, vajjon a Ketinek nem adnak-e még más savat is, a Weügel féléen kívül, a Diaethylketint vetette oxydatiónak alá; de ebből is ugyanazon savat nyerte. Azután megkísérté vajjon a Knorr-féle Imidoisonitrosovajsavnak önmagával való condensálása által, nem lehetne-e Ketindicarbonsavhoz jutni.

A condensációt ezen vegy folyamat szerint képzelte keresztülvihetőnek:



Vizelvonó anyagúl Chlorzinket alkalmazott. A heves vegyfolyamat végbemenése után nyert kevés sav azonban ugyanazonos volt a Wleügel félével.

Az eddig ismert Ketinek alkotása valószínűen a következő:



J. K.

105. Eljárás Oxymethyl csoportok quantitativ meghatározására.

S. Zeisel. Monatshefte für Chemie. 1885. S. 989.

A jobban tanulmányozott növényi testek között igen sok anyag található, a mely Halogensavak iránti viselkedése, s egyéb bomlási és átalakulási terményei alapján Methoxyl vegyületnek ismertetett föl, s a száma ezen a természetben előjövő Methylaethereknak, a Phytochemia haladásával jelentékenyen fog még szaporodni.

Sok esetben ezen terményeknek a viz gálása meglehetősen nehézséggel jár, s csak annak a megtudása is, hogy valamely terményben hány Oxymethyl csoport van, — eltekintve más atomok funkciójától — csak hosszas kerülő utakon, több positiv adat egybevetéséből volt lehetséges.

Zeisel nemrég egy eljárást dolgozott ki az Oxymethyl csoportok meghatározására, s erre nézve azon általánosan ismert tényből indult ki, mely Oxymethylék qualitativ kimutatására is szolgál, t. i. hogy Oxymethyl tartalmú testek Halogensavakkal hevítve Halogenmethylt adnak. Hogy a Halogensavak közül a legalkalmasabb a Jódhydrogénsav, arról könnyű volt az erre vonatkozó irodalomból meggyőződnie, mivel a Jódhydrogénsav, a legkönnyebben és legbiztosabban hasítja le a Methylcsoportokat, képezvén velök Jódmetht. Miután a Jódmetht alkoholos Légenysavas ezüst által tökéletesen felbomlik AgJ re, nyilván a talált Jódezüst, mértéke lehet a Methylcsoportoknak. A készülék és eljárás, melyet e célra használ, a következő:

A készülék áll mintegy 50 cc. térfogatú csöves lombikból, melynek szára rendes állásából, közvetlen a lombik nyakánál, csaknem parallel fel van görbítve. A lombik szájába egy jól záró dugóval be lesz illesztve egy Liebig-féle hűtő, melynek belső csöve tompa szög alatt meggörbített, úgy, hogy a hűtő a vízszintes iránynyal mintegy 20° -nyi szöget képezzen, míg a belső cső túlsó vége kétszer ép szög alatt meghajtatván, összekapcsolatik egy kaliapparattal, mely két, 80—100 kct. térfogatú elnyelő készülékkel áll összekötötésben.

A kísérlet kivitele most a következőképen történik: A kaliapparatba $\frac{1}{2}$ —1 gr. vízben suspendált vörös Phosphort teszünk, míg az elnyelő készülék elsőjébe 50 cc., a másodikba 25 ccm ezüst oldatot töltünk, mely készül 2 gr. $AgNO_3$ -nek 5 ccm vízben oldása s ez oldatnak kereskedésbeli 80—90°-os Alkohollal elegyítése által. A lombikba jön a vizsgálandó anyagból 0.2—0.3 grnyi mennyiség s 10 ccm 1.68 fsúlyú Jódhydrogénsav. A lombik Glycerin fürdőben lesz hevítve a tömeg forrásáig, mi alatt a lombik felgörbített szárán, jól megmosott Szénsav áramot vagy valamely más indifferens gázt vezetünk át lassú áramban. A hűtőn keresztül 50—60° os vizet vezetünk, valamint a kaliapparat is ilyen hőmérsékű vízben tartandó. A készüléknek természetesen a legjobban kell zárnia.

A kísérlet kezdetétől számított 15—20 percz múlva, az első elnyelő edényben fehér zavarodás lép fel, mely mindinkább erősödik. A zavarodás átlátszatlan fehér színű; csak Oxymethyl csoportokban gazdag vegyeknél lesz sárgás. E zavarodás, illetve kristályos csapadék, nem áll Jódezüstből, hanem vegye a Jódezüstnek Légenysavazesttel. A második elnyelő készülékben nem támad csapadék, sőt vízzel való felhígítás után is, jól vezetett folyamatban ritkán áll elő kis opalizálás, miből következik, hogy

a Jódmetyl az első elnyelőben tökéletesen felbontatik. A folyamat vége arról ismerhető fel, mi — 2 ritkán 2¹/₂ óra múlva várható — hogy az első elnyelőben a csapadék egészen megtisztul, mire a folyamatot beszüntetjük. Az elnyelő készülékeket szétszedve, a csöveket gondosan dest. vízzel bemossuk egy ¹/₂ literes hengerüvegbe, s az első elnyelőből a csapadék feletti folyadékot szintén oda öntjük, a csapadéokra újból vizet töltve, melyet a csapadék leülepedése után ismét az előbbi folyadékhoz decantálunk, a csapadékot pedig egy kisebb henger-üvegbe áthozva, s 20 ccm Légenysavat adva hozzá, meleg helyre félretesszük. Ha a második elnyelőben sok vízzeli elegyítésnél opálizálás támadna, akkor ennek tartalmát is az előbb összegyűjtött folyadékkal egyesítjük, s ezen folyadékhoz pár csepp Légenysavat adva annyi vízzel ersztjük fel, míg térfogata 300 ccmnyi lesz s erre vízfürdőn az Alkcholt elűzzük.

A csapadék, mely a bepárlásnál kiválik, újból eltűnik, midőn a folyadék mintegy 25 köbcentimetryire besűrttetett, a mennyiben a Légenysavasezüst feloldja a Jódezüstöt, de ha vízzel az eredeti térfogatra felhígítjuk, újból kiválik. Most a két csapadékot szűrőre hozván, a szokott eljárás szerint meghatározzuk a keletkezett AgJ mennyiségét. Megjegyzendő itt, hogy ezen Jódezüst a fény iránt a legkevésbé sem érzékeny.

A következő táblázat tünteti fel a Zeisel által elemzett anyagokat, s az azokból nyert értékeket, valamint ez anyagokra elméletileg számított Oxymethyl csoportok %-os mennyiségét, a melyekből látható az eljárás használhatósága:

| Az anyag neve. | Vett mennyiség. | Nyert Jódezüst. | Oxymethyl %. | |
|---|----------------------|------------------|----------------|-----------|
| | | | talált | számított |
| Veratrumsav C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂ COOH | 0.2892 gr. 0.2166 | 0.7456 0.5516 | 34.03 33.63 | 34.06 |
| Hemipinsav C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₂ (COOH) ₂ | 0.2364 | 0.4858 | 27.17 | 27.43 |
| Amssavasmethylaether C ₃ H ₄ (OCH ₃)COOCH ₃ | 0.2070 | 0.5764 | 36.67 | 37.35 |
| Dinitroguajacol C ₆ H ₂ (NO ₂) ₂ (OCH ₃)OH. | 0.2267 | 0.2470 | 14.38 | 14.49 |
| Chinin C ₁₉ H ₂₁ (OCH ₃)N ₂ O | 0.2210 | 0.1598 | 9.55 | 9.57 |
| Narkotin C ₁₉ H ₁₄ (OCH ₃) ₃ NO ₄ | 0.2700 | 0.4596 | 22.42 | 22.52 |
| Codein C ₁₇ H ₁₇ (OCH ₃)OHNO | 0.1914 0.2043 | 0.1491 0.1615 | 10.29 10.42 | 10.36 |
| Bruicin C ₂₁ H ₂₀ (OCH ₃) ₂ N ₂ O ₂ | 0.1913 | 0.2228 | 15.10 | 15.74 |
| Papaverin C ₁₆ H ₉ (OCH ₃) ₄ N. | 0.1992 0.3147 | 0.5494 0.8662 | 36.40 36.27 | 36.58 |

| Az anyag neve. | Vett mennyiség. | Nyert Jódézüst. | Oxymethyl %. | |
|--|-----------------|-----------------|--------------|-----------|
| | | | talált | számított |
| Papaverinsav $C_{14}H_{17}(OCH_3)_2NO_3$ | 0.2718 | 0.3892 | 18.86 | 18.73 |
| Methoxypyridin platinchlorid $[C_5H_4OCH_3NHCl]_2PtCl_4$ | 0.2804 | 0.1958 | 9.23 | 9.89 |

G. J.

III. Analytikai vegytan.

108. A szén és Hydrogén meghatározása rézoxidos asbest segítségével.

E. Lippmann és F. Fleissner. Monatsh. f. Chemie. VII. Bd. 1. H. p.9—19.

Szerzők a szerves elemzésnek egy új, igen egyszerű, kényelmes és olcsó eljárását írják le, melynek alapja a K o p f e r-féle, de igen praktikus módosítása abban áll, hogy platinozott asbest helyett rézoxidos asbestet alkalmaznak.

A finom eloszlású Rézoxyd vagy nedves úton rézsókból, vagy száraz úton az úgynevezett molekulár rézből nyerhető. Ez utóbbi út az alkalmasabb.

A fémréz nyerésére — Stolba szerint — valamely rézsóhoz Ammoniakot adunk s erre annyi Natron- vagy Kalilugot, míg a keletkezett csapadék mind feloldódott, végre pedig vizes szőlőcukor oldatot. Ezen keveréket 10 perczig főzzük, mialatt először Rézoxyd válik ki, de az mindjárt fémrézzé lesz redukálva. Leülepedése után kénsavas vízzel s tiszta vízzel jól kimossuk.

Zinkporral is választható le fémréz, ha azt valamely rézsó oldatába adjuk, míg elszíntelenedés következik be s erre a fölös Zinkport Kénsavval való főzés által eltávolítjuk s kimossuk. Az így nyert réz szivacsos szerkezetet mutat, s azért használat előtt mozsárban finom porrá dörzsölendő.

A tiszta rézporból 20—30 gr.-ot Kénsav fölött megszáritunk s a kellő mennyiségű finom selyemszerű asbesttel porüvegben jól összerázzuk, míg a rézpor jól tapad a finom rostokon. Az így nyert asbest behozatik az égető csőbe.

Ugyanoly égetőcsövet (70 cm. hossz. 1.5—2 cm. átmérőjű) használnak, mint K o p f e r s kismérvű módosításokkal annak kemenczéjét is. A rézasbest két, finom ezüstszalagokból készült dugó közé jön, ezek mögé még asbestdugók teendők. A csövet vörös izzásra felhevítvén, előbb levegő-, azután Oxygén-áramban teljesen oxydáljuk a rezet.

Az elemzés megkezdése előtt a kellő helyre a Rézoxidasbest elébe (a Chlórcaesiumcső felé) asbestdugók közé Ólomsuperoxydot hozunk, s a cső ezen részét háromszor körül csavarjuk sárgaréz hálóval. Ép így védhető az üres csőrésznek fele is. Először a Rézoxidot hevítjük vörös izzásig s az Ólomsuperoxydot 150—200°-ig, s lassú száraz Oxygénáramban tökéletesen kiszárítjuk a csövet. Most gyorsan behozzuk az anyagot csőnakban, a cső üres részébe, asbestdugót tolva mögéje, s először a drót-

háló továbbmozgatása által előmelegítjük s ezután a mozgatható lámpával hevítjük magát az anyagot is.

Szilárd anyagokat a csolnakban Chromsavasóloommal fedünk le vagy keverünk össze s úgy égetjük el. Könnyen illó folyadékok nyílt üveggömböcskében nehezen illók porzelláncsolnakban mérhetők le. Cyanvegyek elemzésénél az anyag achát mozsárban jól eldörzsölendő 1 r. Bichromsavas-kali és 10 r. Chromsavasóloommal.

Az elemzés $1\frac{1}{2}$ órát vesz igénybe. A legkülönbözőbb anyagokkal véghez vitt controll-elemzések pontos eredményeket szolgáltatnak.

J. K.

109. A Kjeldahl-féle módszer a Nitrogén meghatározására, tágabb körű alkalmazásban.

Dr. Asbóth Sándor. Jelentés a budapesti m. kir. áll. vegykis. állomás 1885. évi munkálatairól. Dr. Liebermann Leóól.

A proteintartalmú anyagok Légenyének meghatározására szolgáló s rövid idő alatt igen elterjedt Kjeldahl-féle eljárás, egyik nagy hátránya az volt, hogy nem minden Légenytartalmú anyagnál volt alkalmazható. Így nem adott megbízható eredményeket Amido, Diazo, Azo, Nitro és Cyan vegyületeknél, mely két utóbbi vegyületesoporra nézve Kjeldahl maga azt jegyzi meg, hogy ezek oly kivételek, melyekben a Nitrogén ez úton nem határozható meg.

Ez irányban kísérleteket tett még I. H. Stebbins is, kísérleti anyagokul választván Paratoluidint, Diphenylamint, Azobenzolt, α - és β -Dinitrobenzolt, Metanitrilint és Orthonitrophenolt, de eredménytelenül.

Asbóth Sándornak sikerült ezen eljárást jelenleg annyira tökéletesíteni, hogy az a Chinolin és Piridinvegyeket kivéve, minden más Nitrogén tartalmú vegyület elemzésére alkalmazható.

Az elemzést Wilfahrt módosított eljárása szerint hajtja végre azon különbséggel, hogy a reakció befejezésénél a $KMnO_4$ -ot elhagyja. A Kénsavasammont tartalmazó destilláló lombikba, hogy a hevítésnél a lökéseket kikerülje, tiszta Nátronlúg helyett, Seignette sót tartalmazó Nátronlúgot tesz, mely a Mangánt és Rezet tökéletesen oldva tartja. Oldatát 350 gr. Seignette sóból és 300 gr. NaOHból készíti s egy elemzéshez, hol a szerves anyag elroncsolására 20 ccm. H_2SO_4 lett véve, 120 ccmrt. vesz. Kísérleteiből a Kjeldahl féle N. meghatározásra a következő pontokat állítja fel:

1. Mindazon esetekben, midőn az elemzendő testben a Nitrogén mint Oxyd vagy mint Cyan foglaltatik, czukrot kell tenni az oxydáló folyadékba.

2. Nitrátoknál jó sikerrel Benzoösavat használhatunk, csak hogy itt a reakció végén $KMnO_4$ -ot kell hozzá adni, hogy a nehezen elroncsolható Benzoösav is oxydáltassék.

3. A Kaliumpermanganát a nehezen szétroncsolható testek, mint pl. az alkaloidák kivételével, a többi testeknél mellőzhető. G. J.

110. Reakció Czukor kimutatására.

Molisch. Rundschau f. Pharm. Bel. 22. p. 86.

Molisch szerint ha 0.5 ccm. valamely híg czukor oldatból 2 csepp 15—20%-os alkoholos α -Naphтол oldattal és conc. Kénsavval hoza-

tik össze úgy viola színezés, vízzel való hígításnál pedig kékes viola csapadék áll elő. Ha e reactionál az α -Naphtól helyett Thymolt alkalmazunk, czinober piros színezés, vízzeli hígítás mellett pedig vörös viola csapadék támad. E reartió a Glycose, Nád, Tej, Gyümölcs cukroknál s a Levulosenál egyaránt beáll s minden eddig ismert reactionál érzékenyebb.

G. J.

III. Növényi rostok megkülönböztetése állati rostoktól.

H. Molisch. Pharm. Post. 1886. S. 571. Dingl. polyt. Journ. 1886. 261.

E módszer az általa leírt (Pharm. Post. 1886. S. 413.) újs a Trommer, valamint a Fehling-féle próbákat érzékenységben túlszárnyaló cukorreactiókon alapszik. Glycosidák és Szénhydrátok, tehát a Cellulose is tudvalevőleg víz és Kénsavval cukrot adnak és ennél fogva indirect úton a növény-rostok is mutatják a cukor reactiót, míg állati rostok indifferens viselkedést tanúsítanak. H. Molisch 0.01 grmot a jól kifőzött és sok vízzel leöblített rostprobából kémlelőcsőben 1 cc. vízzel és 2 csepp 15—20%-os alkoholos α -Naphtól-öldattal önt le s ehhez a folyadék térfogatának megfelelő mennyiségű conc. H_2SO_4 -at ad. Növényrost jelenlétében a folyadék a rázásnál azonnal sötétkékre színeződik, maga a rost pedig oldatba megy. Állati rostnál a folyadék sárgás vagy vörösbarna lesz. Thymol alkalmazásánál, növényrosttal czinober-vörös színezés áll elő. Mindkét próba oly érzékeny, hogy különösen állati-rostok vizsgálatánál ügyelni kell, hogy azok minden növényrosttól teljesen mentesek legyenek.

Dr. K. F.

II2. Kémlés farostokra.

Drugg-Circ. Pharm. Post. 1886. S. 541. Pharm. Ztg. 1886.

A farost kimutatására eddig főleg Kénsavas-anilin vagy Phloroglucin használtatott. E czélra igen alkalmas kémlelő szer a Resorcin és az Orcin, melyek czélszerűen HCl-val, vagy H_2SO_4 -val savított alkoholos oldatban alkalmaztatnak. Orcin alkoholos oldatban HCl-val savítva a fán sötétvörös, — a farostpapiron pedig vörös-ibolya színeződést ad. Cellulose változatlanul marad. A Resorcin hasonló módon használva, a farost-papirt kékes-ibolyára festi; H_2SO_4 -val savítva, a szín csak a melegítésnél áll elő. Tiszta Cellulose hagymavörös lesz. Naphthalin HCl-os oldatban fát és farostpapirtzöldre, H_2SO_4 -as oldatban sötétzöldre fest. Cellulose-papirt pedig vörös-ibolyára. Pyrogallus-sav HCl-as oldatban kékes-zöld színt ad a farostpapírnak, végre Carbolsav sárgászöldet.

Dr. K. F.

III3. Adatok az Eczet megvizsgálásához szabad Kénsav, vagy Sósavra.

Pharm. Post. 1886. S. 541. Pharm. Centralh. 27.285. és 293.

Föh ring módszere azon alapszik, hogy Zinkkéneg Eczetsavval nem fejleszt H_2S -t, míg a H_2SO_4 , vagy HCl még igen nagy hígításban is bontólag hat a Zinkkénegre. Föh ring tehát a vizsgálandó eczetet kevés Zinkkéneggel hevíti. Hager legalkalmasabbnak találja a Yorison-féle módszert, mely az ő módosításával a következő: apró kémlelő csőbe 1—2 csepp Gurjunnbalzsamot (ostind. Copaiavalzsam) és 35—40 csepp tiszta Eczetsavat ad, és ezt rázás mellett melegíti. Ha most ehhez 2, vagy legfeljebb

3 cseppet ad a vizsgálandó ecetből, akkor szabad HCl jelenlétében azonnal, szabad H₂SO₄ jelenlétében valamivel lassabban ibolya-színeződés áll elő. A reakció 2—3 percz alatt kivihető. Különösen alkalmas e módszer a szabad H₂SO₄ kimutatására, mert a kötött H₂SO₄ (a Bisulfátokban) e módszerrel nem mutatható ki.

Dr. K. F.

114. A gyapotmag-olaj kimutatása a faolajban.

Bechi. Pharm. Post. 1886. S. 556.

Bechi 1 gr. AgNO₃-öt 200 c. c. 98%-os Alkoholban old és ehhez 40 c. c. Aethert adva megszűri. Másrészt készít egy oldatot tiszta Amylalkoholból 15% repce-olajjal. A vizsgálandó olajból 10. c. c.-t egy lombikban 1 c. c. Ezüstoldattal és 12 c. c. Amylalkohol repceolaj keverékkel hoz össze és jól összerázva, $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ óráig vízfürdőn hevíti. Gyapotmagolaj jelenlétében sötét színeződés áll elő. Ellenpróba is tehető tiszta fa-olajjal, melyhez Gyapotmag-olaj van keverve.

Dr. K. F.

115. A Salicylsav kimutatása sör és borban.

Röse. — Arch. f. Hygiene. 1886. 127. — Chem. tech. Centr. Anz. IV. 879.

A Salicyl av kimutatása aetheres kivonatban Vaschlorid segítségével történik. Ha csak csekély mennyiségben van jelen, úgy az aetheres kivonat egyéb alkotórészei által a szín reactio el lesz fődve. Ez utóbbi hiba elkerülésében áll Röse módosítása.

1 lit. sör ki lesz rázva 5 km. Kénsavval való megsavanyítása után, egyenlő térfogatú Aether és Petroleum-aether keverékkel. A vizes réteg elválasztása után, a vissza maradó aetheres kivonat szükség esetén meg lesz szűrve s az Aether főrésze lepárolva. A vissza maradó kevés kivonathoz még melegen 3—4 km. vizet adunk s jól összerázzuk. Most néhány csepp hig Vaschlorid oldatot adunk hozzá s megvizesítet szűrőn lefiltráljuk. Ezen csak a vizes oldat mehet át, mely Salicylsav jelenlétében az ismert violaszínt mutatja, ellenben ennek jelen nem létében kissé sárga színnel bír. Az aetheres oldat maga rendszeren sötétebb sárga színű, a Vasoxydnak a komló gyantáival képezett vegyeitől.

Ily uton 0.1 mgr. Salicylsav 1 lit. sörben még jól kimatatható.

Bor vizsgálatoknál, ha a Salicylsav mennyisége csekély a Csersav, mely szintén átmege a kivonatba, megakadályozza kimutatását. Ilyenkor ha a Vaschlorid hozzáadása után Csersav reakció lép fel, újból megsavanyítjuk az oldatot Kénsavval. Felhígítjuk 50 km-re s újból kirázzuk az Aether keverékkel. Ez utóbbival ismételtlen a fennebb leírt módon eljárva jellemzően kapjuk a Salicylsav reakcióját, ha csak 0.2 mgr. is van jelen 1 liter erős Csersav tartalmú vörös borban.

J. K.

116. A Carbolsav quantitativ meghatározása.

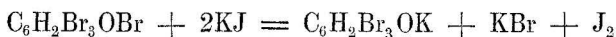
H. Beckurts. Arch. Pharm. 1886. 24. 561. és 572.

A Phenol meghatározása Tribromphenollá való átalakítása által történik. Szerző számos elemzést végrehajtván, azt tapasztalta, hogy nem

egyeznek az eredmények ugyanazon Phenolnál, ugyanazon Brom ódatokat használva. Ennek okát kutatva, megvizsgálta a keletkezett Tribromphenolt s azt találta, hogy ez nem tiszta, hanem hozzá van keverve Tribromphenolbrom is $C_6H_2Br_3OBr$.

Ennek képződése okozza, hogy a Carbolsav Phenol tartalma igen magosnak lesz találva, mert 1 molekulájának képződésére 8 Brom atomot emészt fel, míg a tiszta Tribromphenol képződésére csak 6 szükséges.

Koppeschaar ezen eljárást javítván, a Brommerést Jódmeréssé változtatta át, a folyadékhoz végül Jódkaliumot adván, a mikor is

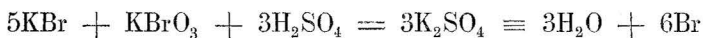


vegyfolyamat szerint, két atom Jód válik szabaddá, mely egyenértékű két Brom atommal és Natriumthiosulfattal titrálható, úgy, hogy ilyenkor is végeredményben nem 8, hanem csak 6 Brom atom esik egy molekul Phenolra. E szerint a Koppeschaar-féle javításnak mélyebbre ható értelme van, s nem csak Bromot helyettesíti a jobban felismerhető Jód által.

A titráláshoz használt ódatok, legjobban következő arányok szerint alkalmazandók: $\frac{1}{100}$ N-Bromkalium ódat, $\frac{1}{500}$ N-Kaliumbromat ódat, $\frac{1}{10}$ N-Natriumthiosulfat ódat, végre oly Jódkalium ódat, mely 1 literben 125 gr. Jódkaliumot tartalmaz.

Jól záró üveg dugóval ellátott palaczkba 25—35 kcm.-t hozunk a megvizsgálandó Phenol ódatból (1:1000), erre 50 kcm.-t a Kaliumbromid s 50 kcm.-t a Kaliumbromatból s végre 5 kcm. conc. Kénsavat adunk hozzá. Jól összerázzuk. 10—15 perc múlva meg lesz nyitva az üveg s 10 kcm Jódkalium ódatot folyasztunk hozzá s a néhány perc alatt kivált Jódot $\frac{1}{10}$ N-Natriumthiosulfat ódattal visszatitráljuk.

A számítás egyszerű: az 50—50 kcm.-ből álló Kaliumbromid s Kaliumbromat ódatok keverékeiből a Kénsav, a következő egyenlet értelmében:



0.2392 gr. Bromot tesz szabaddá, mely 0.0469 gr. Phenolt képes Tribromphenollá átváltoztatni. 1 kcm. $\frac{1}{10}$ N-Natriumthiosulfat ódatnak megfelelő 0.008 gr. Brom, s ennek 0.00156 gr. Phenol. Ha most a Natriumthiosulfat ódat minden köbcentiméterének megfelelőleg, mely a Brom által felszabadított Jód lekötésére szolgált, 0.00156-ot levonunk 0.0469-ből, úgy megkapjuk a Phenol mennyiségét, mely a vizsgálat alá vett Phenolódatban jelen volt.

A nyers Carbolsav Phenoltartalmának meghatározására a fennebbi Koppeschaar-féle eljárás nem alkalmas, mert a tisztátalanság alakjában jelenlevő Kresolok s magasabb Phenol homologok eltérő viseletet tanúsítanak Brom irányában s így az eredményt zavarják; rendszeren igen alacsonyan üt ki.

Gyakorlatban a nyers Carbolsav érték meghatározásánál gyakran elegendő az összes Phenolok mennyiségét ismerni, tekintet nélkül azoknak természetére, ilyenkor egyszerűbb eljárás is célhoz vezet. Szerző eljárása a Crookes-félén alapszik. Határozott térfogatot a nyers Carbolsavból, ugyanannyi térfogatú Petroleumaetherrel jól összerázzunk s erre elegendő mennyiségű 10%-es Natronlúgot adunk hozzá s összekeverés után átöntjük osztályozott hengerbe. 10 perc múlva az alkalis ódat teljesen elváltott

a Szénhydrogénektől. Ez utóbbinak — azaz a Natronlúgban oldhatlan résznek — mennyiségéből levonva belőle a hozzá adott Petroleumaether térfogatát, kapjuk a nyers Carbolsavban levő olajok s gyanták mennyiségét. Ha most az alkalikus folyadék egy részét más osztályozott hengerbe átöntjük és Sósavval megsavanyítjuk, kiválik a Phenol s térfogata egyszerűen leolvasható. Correctió nem igen szükséges, mert a Phenolok körülbelől ép annyit vesznek fel a vízből, mint a mennyi belőlük a sósavas oldat által lesz visszatartva. Az eljárás kielégítő eredményeket ad. J. K.

IV. *Physiologiai vegytan.*

22. Antifebrin, egy új lázellenes-szer.

Dr. A. Cahn és Dr. P. Hepp. Pharm. Post. 1886. S. 572.
Centralbl. f. Klin. Medicin. 1886.

Strassburgban Kussmaul klinikájában Dr. A. Cahn és Dr. P. Hepp véletlenül egy oly testre akadtt, mely kítűnő antypyretikus hatást mutatott. E. Hepp Biebrichben e testet megvizsgálván, a már rég előállított Acetanilidet $C_6H_5NH.C_2H_5O$ ismerte föl benne. Ezen, a szerzők által Antifebrinnek keresztelt praeparatum fehér, jegeczes, szagtalan, gyengén égető-ízű port képez, mely hideg vízben majdnem oldhatlan, forróban könnyebben, Alkohol- és alkohol-tartalmú folyadékokban könnyen oldódik. Olvad 113° -nál és 292° -nál változatlanul forr. Közönyös hatású és a legtöbb agens irányában hatástalan. Ellentétben az Anilinnel, aránylag nagy adagban vehető be, a nélkül, hogy mérgezőleg hatna. Norm. állapotú állatoknál hőmérsékváltozást nem okoz. 24 lázbeteggel tettek kísérletet. Az adag lás $\frac{1}{4}$ — 1 grnyi mennyiségben, vízben elkavarva, vagy borban oldva történt. A hatás beállta-, tartama- és nagyságára nézve, 0.25 gr. Antifebrin szerintök megfelel 1 gr. Antipyrinnek. A betegek láztólmentes állapotukban jól érezték magukat és semminemű kellemetlen utóhatásról nem panaszkodtak. Különösen kiemelendő az Antifebrin rendkívüli olcsósága, a mennyiben 1 klgr. a tiszta praeparatumból csak 30 Mr. (Kalle és Co). Theoretikus szempontból annyiban érdemel figyelmet, mert az eddig ismeretes febrifugák vagy Phenolok, (Carbolsav, Hydrochinon, Resorcin, Salicylsav), vagy a Chinolinsorhoz tartozó aljak (Chinolin, Kairin, Antipyrin, Thallin, Chinin) voltak, míg jelen esetben először lép föl egy egészen más vegyszerezű test, mint lázellenes-szer. Dr. K. F.

23. Az ehető madárfészek összetétele.

J. R. Green. Pharm. Post. 1886. S. 573.

J. R. Green szerint az ehető madárfészek anyaga, melyet Krukenberg Neossinnak nevezett el, Mucinhoz hasonló és ettől főleg abban különbözik, hogy 5% os HCl-ban, valamint híg alkáliákban oldhatlan, míg a Mucin mindkettőben oldódik. Ecetsav által a Neossinban csak opalizálás lép föl, míg a Mucin lecsapódik. A Neossin Pepsin által meg lesz emésztve; Mucin nem. A Mucin szódás oldatából Aetherrel kivonható egy test, mely Fe_2Cl_6 dal zöldre színeződik; Neossin e reactiót nem mutatja. Green a Neossint állati terménynek tartja, mely a fészkelés idején a madarak igen kifejlett mirigyeből képződik. Dr. K. F.

24. Az ideg-anyag (Nerv. ischiatic.) vegyi összetétele.

J. Chevalier. Pharm. Post. 1886. S. 540.

J. Chevalier, Hoppe-Seyler laboratoriumában, az ökör, borjú és ember ideg-anyagát megvizsgálván, a következő százalékos összetételt találta:

| | | |
|---|-------|---|
| Cerebrin | 11.30 | % |
| Lecithin | 32.57 | " |
| Cholesterin | 12.22 | " |
| Tojásfehérje | 36.80 | " |
| Neurileum és más NaOH-ban oldható anyag | 4.04 | " |
| Neurokeratin | 3.07 | " |

Dr. K. F.

25. Ptomain a sajthban

V. C. Vaughan. Zeitsch. f. physiol. Ch. 10. 146. és Ber. XIX. (R) 568.

1883-ban és 1884-ben Michigan államban sajt élvezete folytán 310 ember betegedett meg. A symptomák a gége szárazságában, hányásban, gyomorrágásban, diarrhoeben és báyadtságban nyilvánultak. A betegek valamennyien fölépültek. A sajtból Vaughan egy mérges Ptomaint izolált, melyet Tyrotoxicon-nak nevez. Víz-, Alkohol és Aetherben oldható. Aetherből tús jegecekben válik le. Hevítve elbomlik és egy savat hagy vissza. Az oldatok Vörösvérلúgsót és Jódsavat redukáltak. Alkaloid-reactiót nem mutatott.

Dr. K. F.

V. Vegytani technologia.

76. Eljárás a fémeknek Platinával való olcsó bevonására.

Pharm. Post. 1886. 543. Deutsche Ind.—Ztg. 1886.

Vas tárgyak platinozására, a következő eljárás mutatkozott czélszerűnek. A tárgy Bórsavasólom-, Rézoxyd és terpentinelaj keverékével lesz bevonva és 250—330°C-nak kitéve. Az esetben, ha a tárgynak zománczszerű sima felületet akarunk adni, ezen első bevonásra, hasonló módon, még egy másodikat is hozunk, mely Bórsavasólom-, Óloméleg- és Lavendulaolaj keverékéből áll. Mindkét bevonatra könnyen vihető egy vékony Platina réteg, ha száraz PtCl₄ oldatát Aetherben, vagy Aetheres-olajban ezettel reakcijuk és 200°-ot túl nem haladó hőfokra hevítjük. A finom eloszlású Platina a test felületén szilárdul fog tapadni. Az első keverékkel bevont tárgyak, homályos felülettel fognak bírni, a mi közönséges használatra elegendő, míg a mindkét keverékkel bevont tárgyak, sima, zománczos kinézésénél fogva díszítési czélokra is szolgálhatnak. A platinozás e módja a nickelezés árának csak $\frac{1}{10}$ -ét teszi és e mellett igen állandó és tartós.

Dr. K. F.

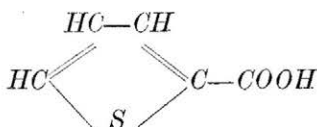
Tárcza.

Dr. KOCH FERENCZ. Újabb adatok a „Thiophenvegyületek monographiájá”-hoz.¹⁾

V. Meyer és tanítványai lázas tevékenységgel folytatják a Thiophen-csoport érdekes vegyületsorozatának tanulmányozását s a Thiophenvegyületekről írt monographiám megjelenése óta egy sor új közlemény jelent meg, melyekről a következőkben szándékom rövid ismertetést adni.

V. Meyer (Ber. XIX. 628.) különösen kiemeli az α -Thiophensavat mely leginkább kötötte le figyelmét azon felette különös és érdekes isomeriai viszonynál fogva, a melyben az a β Thiophensavval áll. Az ezen isomér savakkal tett beható vizsgálatok ugyanis oly tényeket hoztak felszínre, a melyek eddig analogia nélkül állanak és a melyek magyarázata valószínűleg még sokáig fog magára várni.

Már korábban ki lett mutatva, hogy az α és β -Thiophensavak, melyeknek összetétele egyaránt ezen képletben:



nyert kifejezést, bár tulajdonságaikban teljesen eltérnek egymástól, derivatumaikban mindazonáltal azonosoknak mutatkoztak.

A már ismertetett derivatumok felülvizsgálatával és újabb derivatumok előállításával V. Meyer Pendleton-t bízta meg. Ki lett mutatva, hogy az α és β -Thiophensav sói, Amidjai tökéletesen azonosak. Szintúgy azonosak voltak a Gättermann által az Amidekből Phenyleyanattal nyert $\text{C}_4\text{H}_3\text{S—CO—NH.CO.NH.C}_6\text{H}_5$ összetételű additív termények (Carbamidek). Össze lettek hasonlítva a Nitrilek is, a mi különösen azért bírt fontossággal, mert épen a Merz-féle methodus szerint nyert Nitrilből lett az α -Thiophensav előállítás. Maguk a Nitrilek ugyan nem voltak közvetlenül összehasonlíthatók, kellő tiszta állapotban előállításuk nem sikerülvén, de össze lettek hasonlítva a belőlük a Tieman-féle módszerrel nyert Hydroxylamin additív termények, melyek teljesen azonosoknak mutatkoztak. Végre azonosnak találtatott az α és β -savnak megfelelő és már leírt két Thiënon ($\text{C}_4\text{H}_3\text{S—CO—C}_4\text{H}_3\text{S}$) is.

Bár az említett derivatumok physikailag valamennyien teljesen azonosak, mégis lényeges különbség van közöttük; e különbség azonban csak akkor nyilvánul, ha az említett derivatumok KOH-tal főzetnek, midőn az α -sav derivatumai ismét α Thiophensavat, a β -sav vegyei pedig az α -savtól teljesen különböző β -Thiophensavat adják. Ezen analogia nélküli

¹⁾ A Thiophenvegyületek monographiája. Vegytani Lapok 1886. 21—36 és 76—96.

isomeria tehát abban áll, hogy a physikailag identikus derivatumok mégis bizonyos lappangó különbséggel bírnak, a mely csak akkor nyilvánul, ha az alapjukat képező Thiophensavakba vissza alakíttatnak.

F. Muhlert (Ber. XIX. 633) a Diaethylthiophent és egynehány derivátumát ismerteti. A Fittig-féle módszer szerint a Jódthiophenből előállított Aethylthiophenből nyeri, akként, hogy azt Jódäethylthiophen né alakítja át s összehozza JC_2H_5 és Na mal (aetheres ódatban). A Diaethylthiophen $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 181° -nál forr. Br-vízzel ebből egy Mono- és Dibromdiaethylthiophenből álló jeg. keveréket nyert. A V. Meyer és St adler-féle módszer szerint nitrálva, a Diaethylthiophen oly Nitroveget ad (olaj), mely alkoholos ódatban egy csepp NaOH -tal igen szépen mutatja a Thiophensoport Nitrovegeteit jellemző, pompás, intensiv kék színű reactiót. Petroleumaetherben ódatván a Diaethylthiophen AlCl_3 -al és Acetylchloriddal -- a 250° -nál forró Acetodiaethylthiënon t $\text{C}_4\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CO}.\text{CH}_3)\text{S}$ adja, melynek Hydroxylaminvegye, a Diaethylthiënylacetoxim $\text{C}_4\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{N}.\text{OH})\text{S}$ egy bomlatlanul illó olajat képez.

A Thiënylglyoxylsav $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}-\text{CO}-\text{COOH}$ száraz lepárlásánál már A. Peter egy keserű mandula szagú olajnak a fellépését észlelte, a melyet ő, miután Dimethylanilinnel egy malachyt-zöldszerű festanyaggá condensálódott, Thiophenaldehydnek tartott. Miután ő ezt behatóan nem vizsgálta, Biedermann (Ber. XIX. 636) tette vizsgálata tárgyává. Ő azonban előbb a kiindulási anyagok, az Acetothiënon és a Thiënylglyoxylsav előállítására dolgozott ki jobb módszereket. A Thiënylglyoxylsavat 5 grammnyi részletekben CO_2 áramban száraz lepárlásnak vetette alá, a mikor is β Thiophensav mellett egy olajat nyert, a mely szódás vízzel megmosatván, Aetherrel kivonatott s megszáritása után lepároltatott. E vegy a Thiophenaldehydje, mely 198° -nál forr, erősen keserű mandolaolaj szagú, levegőn lassan β -Thiophensavvá élenyül, igen szépen mutatja az általános Aldehydreactiókat és egyáltalában teljesen hasonlít a Benzaldehydhez.

A Sósavasphenylhydrazinnal képezett vegye $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}-\text{CH}=\text{N}_2\text{H}.\text{C}_6\text{H}_5$ 119° -nál olvadó sárga tükben jegecedik. Az Aldehyd KOH conc. vizes ódatával rázva, Thiophensavaskali mellett Thiënylalkoholt $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}.\text{CH}_2\text{OH}$ ad, mely Aetherrel kirázva és tisztítva, egy 270° -nál forró, gyengén aromás szagú olajat képez. Acetylchloriddal már hidegben adja a gyümölcszagú Eczetsavaether t $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}.\text{CH}_2\text{O}.\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$; ha pedig az Alkoholba HCl áramot vezetünk, a Benzylechloridnak megfelelő Thiënylchlorid $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}.\text{CH}_2\text{Cl}$ lesz nyerve, egy 175° -nál forró és a szemeket megtámadó, szintelen olaj.

A. Biedermann kimutatja továbbá (Ber. XIX. 1853), hogy a Thiophenaldehyd annyiban is hasonlít a Benzaldehydhez, hogy aromás aljakal és Phenolokkal festőanyagokat, Eczetsavanhydrid és Natriumacetáttal

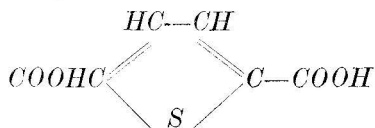
pedig telítetlen savakat ad (Perkin-féle reactió). Thiophénaldehyd jég-cszettel hígítva, Phenollal és conc. H_2SO_4 -al a Benzaurin-nak megfelelő festőanyagot ad, mely valószínűleg egy Thiophen és egy Benzolmagot tartalmazó Aurin. Thiophenaldehyd Dimethylanilinnel és Chlórpiקרinnel hevítve, hasonlóan a Benzaldehdyhez, egy zöld festőanyagot ad (malachit-zöld). E tekintetben a Benzaldehyd, Furfuranaldehyd és a Thiophenaldehyd teljesen megegyezően viselkednek. A Furfurol, Schiff szerint, m-Amidobenzoësavval, azonnal intensiv biborszínű terményt ad, a Benzaldehyd e reactionál szintelen vegyhez vezet. Biedermann megvizsgálta a Thiophenaldehyd viselkedését m-Amidobenzoësav irányában és azt találta, hogy e reactionban közelebb áll a Benzaldehdyhez, mint a Furfurolhoz, mert az is szintelen vegyét ad.

A Thiophenaldehyd füst. HNO_3 -val a legnagyobb könnyűséggel nitrálható. A nyers Nitroterményből egy az Indigónak megfelelő vegyhez jutni nem sikerült.

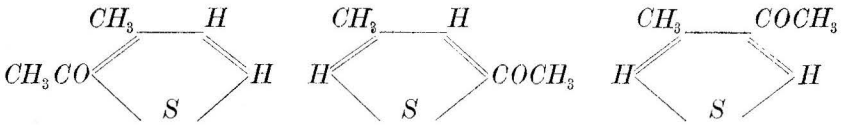
A Thiophenaldoxim $C_4H_3SCH=N.OH$ egy 128° -nál olvadó jegces vegyét képez.

Thiophenaldehydet Eczetsavanhydriddel és Eczetsavasztriummal hevítve, Biedermann a Thiönylacetylsavhoz $C_4H_3S-CH=CH.COOH$ jutott. Ez 138° -nál olvadó fehér tűkben jegecedik. Ammonsója, fémsókkal jellemző színű csapadékokat ad. Igen könnyen nitrálható, miáltal alkalmas út fog kínálkozni a Thiophensorozat Indigójához vagy Chinolinjához.

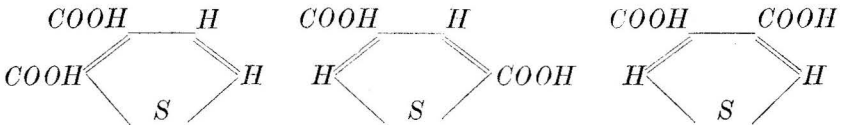
A Thiophen Dicarbonsavai között eddig tudvalevőleg csakis egyet, az úgynevezett $\beta\beta$ -Thiophendicarbonsavat



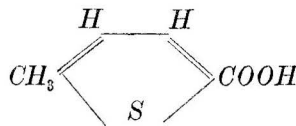
összetétellel sikerült előállítani. Minden kísérlet egy más, ezzel isomér Dicarbonsavhoz jutni, sikertelen maradt, mert a még a $\beta\beta$ helyzetben substituált Thiophenek az oxydationál könnyen adják a Dicarbonsavat, addig a más helyeken substituált derivatumok az oxydationál rendesen elgyantásodnak. R. Demuth mindazonáltal újlag hozzáfogott a kérdés tanulmányozásához és a legkülönbözőbb úton igyekezett egy isomér Dicarbonsavhoz jutni (Ber. XIX. 679). Egy korábbi közleményében leírja (Ber. XIX. 3025), hogy a γ -Methylthiophenből γ -Methylacetothiönont és ebből az élenyítésnél egy 143° -nál olvadó Thiophenmethylmonocarbonsavhoz jutott. Megkísérlette tehát a γ -Methylacetothiönont teljes élenyítés által egy a $\beta\beta$ -Dicarbonsavtól különböző isomér Dicarbonsavba átvzetni. A γ -Methylacetothiönon összetétele ugyanis a következő három képlet egyike által nyerhet kifejezést:



A teljes élenyítésnél tehát egy oly isomér Dicarbonsavnak kellene képződnie, melynek alkotása a következő három képlet valamelyike által lenne adva:

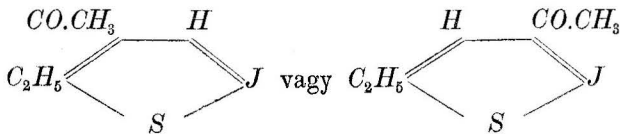


A γ Methylacetothiënon élenyítésére annyi KMnO_4 -et vévén, a mennyi a Dicarbonsav nyerésére megkívántatnék, nem nyerte ezt, hanem mindig a már leírt és 143° -nál olvadó γ -Thiotolenmonocarbonsavat. Most ez utób-biból állított elő nagyobb mennyiséget és ezt élenyítette KMnO_4 mal. De akár a kiszámított mennyiségű KMnO_4 -ot vette, akár többet, a várt Di-carbonsavat nem nyerhette, hanem a változatlan Monocarbonsav mellett, mindig elgyantásodott terményhez jutott. P á l szintén leírt egy Thiotolen-monocarbonsavat, de miután ez könnyen volt élenyíthető az ismert $\beta\beta$ -Thiophendicarbonsavvá, valószínű, hogy ez a Demuth-féletől különböző és pedig:

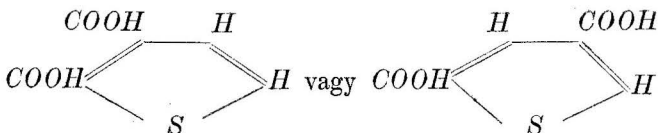


szövettel bír.

Más úton igyekezett tehát Demuth egy isomér Dicarbonsavhoz jut-ni. A Fittig-féle módszer szerint előállított Aethylthiopen (β), jódoz-va $\beta\beta$ Jodaethylthiophentád. Az acetylozásnál a következő 2 ke-ton valamelyikéhez:



és ebből az élenyítésnél és Jód elvonásával

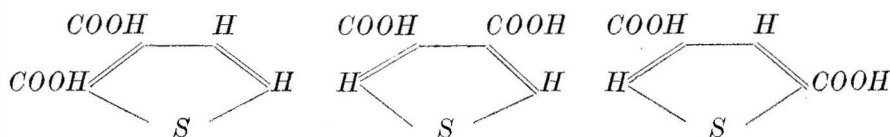


Dicarbonsavhoz kellett volna jutni; de már a Jodaethylthiophen acetylozálásánál kitűnt, hogy nem képződik tisztán a $C_4HS-J \left\langle \begin{matrix} C_2H_5 \\ CO.CH_3 \end{matrix} \right.$ összetételű keton, hanem igen nagy mennyiségben hozzá van keverve

$C_4H_2S \left\langle \begin{matrix} C_2H_5 \\ CO.CH_3 \end{matrix} \right.$ Az Acetylcsoport tehát kiszorította a Jódot a β helyzetből. Megkísérlette most a Monobromaethylthiophen acetylozását; de itt is Br leválás mellett egy $C_4HS-Br \left\langle \begin{matrix} C_2H_5 \\ CO.CH_2 \end{matrix} \right.$ és

$C_4H_2S \left\langle \begin{matrix} C_2H_5 \\ CO.CH_3 \end{matrix} \right.$ -ből álló keveréket nyert, csakhogy itt az előbbi vegy képződött túlmennyiségben. Miután a keverékekből a Jód és Bromvegyet nem izolálhatta, mindkét keveréket közvetlenül élenyítette azon gondolatban, hogy az élenyülési terményeket könnyebben fogja elválaszthatni. A nyert terményt Na amalgammal reducálván, (a J és Br elvonása végett) ismét csak a $\beta\beta$. Thiophendicarbonsavhoz jutott.

Vége még egy harmadik kísérletet is tett (Ber. XIX. 1857.). Kiindulva a γ Thiotolenből, ezt jódozta s azután aetheres ódatban összehozta $J.CH_3$ -al és Na-mal. A nyert termény csakugyan egy új Thioxen volt, mely 138—140°-nál forró olajat képezett. Bármily állásban is legyen a Thioxenben a két methylcsoport, élenyítésénél a következő 3 Thiophendicarbonsav egyike volt várható:



Ismét csalódott, mert Dicarbonsav egyáltalában nem is képződött, hanem kevés gyantás részlet visszahagyása mellett a Thioxen teljesen elégett.

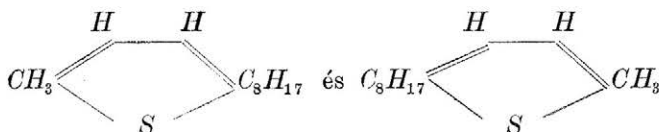
E kísérletek eléggé mutatják, hogy egy a $\beta\beta$. Thiophendiacarbonsavval isomer Dicarbonsav előállítására, ha egyáltalán lehetséges, mindenesetre a nehezebb feladatok közé tartozik.

Egy másik közleményében (Ber. XIX. 1859.) Demuth a $\beta\beta$ -Methylacetothiënonra nézve tesz helyreigazító észrevételeket, a mennyiben azt most nem a kátránythiotolenből, hanem a tiszta, synth. β . Thiotolenből állítja elő és így az egységes tiszta vegyhez jut, míg a kátránythiotolenből nyert test, két isomernek a keveréke.

L. E. Levi (Ber. XIX. 656.) egyrészt a β -Methylthiophenből, másrészt a γ -Methylthiophenből (Volhard-féle) a Wurtz-féle synthesis alkalmazása mellett két különböző Methylthiophencarbonsavhoz jutott. Ezek közül a β -methylthiophenből nyert sav azo-

nosnak mutatkozott a Páál-félével, mert az élenyítésnél ez is β -Thiophencarbonsavat adott és máskülönb is teljesen hasonlított a β -Thiitolensavhoz (137° olv.) A β -Methylthiophenből nyert Thiitolensav pedig, bár tulajdonságaiban nagyon hasonlít az előbbihez, olvadáspontjára (143—144°) nézve és különösen abban, hogy nem élenyíthető Dicarbonsavvá, a Demuth-féle, a β -Acetothiënonból nyert savval mutatkozott azonosnak. Levi előállította a sav egynéhány sóját, a 218—220°-nál forró chloridját és a 122—123°-nál olvadó amidját.

A. v. Schweinitz (Ber. XIX. 640.) kimutatta, hogy ha a Thiophengyűrűbe két különböző helyettesítő csoport, megfordított sorrendben is vitetik be, még is ugyanazonos termények keletkeznek. Így a Thiolenbe bevive az Octylcsoportot, nyerte a Methyloctylthiophent, ellenben az Octylthiophenből, (átalakítva ezt Jodoctylthiophenbe, ebből JCH_3 és Na-al) az Octylmethylthiophent. Kifejezhető e két azonos vegyület:



képletek által.

Az Octylthiophen 257—259°-nál forró, szintelen olajat képez, mely a Laubenheimer-féle reactiót szépen mutatja. Br-vizvel rázva, az 5°-nál lemezekké meredő Octylmonobromthiophent adja J-al és HgO-gel pedig a 0°-nál megmeredő Octylmonojodthiophent. Az Octylthiophenből, Pyrokénsavval való kezelés által nem jutott Octylthiophensulfosavhoz, hanem a Jäckel-féle β -Thiophensulfosavhoz. Acetylchloriddal és $AlCl_3$ -dal az Octylacetothiënon $C_4H_2S \left\langle \begin{array}{l} C_8H_{17} \\ CO.CH_3 \end{array} \right.$ nyerte, egy 350—355°-nál forró gyümölcsszagú olajat. Ennek Acetoxime egy fehér jegeczekké meredő olajat képez. Ha az Octylthiophent több Acetylchloriddal és elegendő $AlCl_3$ -dal hozta össze, az Octyldiacetothiënon $C_4HS(C_8H_{17})(CO.CH_3)_2$ nyerte (sárga olaj), melynek Acetoxime 58°-nál olvadó jegeczeket képez. E diketon $KMnO_4$ -mal élenyítve, Octylthiophendicarbonsavat adott, mely 185°-nál olvadó, apró tükben jegedett. Ennek több sóját írja le.

A Methylacetylthiophen, melyet csak úgy nyerhetett tisztán, hogy ezt előbb a 20°-nál olvadó Methylacetylmonobromthiophenbe alakította át és ezt Na-al ismét redukálta, 10°-nál olvadó jegeczeket képez, hasonlóan az Octylmethylthiophen is.

J. Rosenberg (Ber. XIX. 650.) a még ismeretlen Trichlorthiophent $C_4HS.Cl_3$ állítja elő. E célra fölhasználja a Dibromthiophen előállításánál fellépő mellékterményeket, a melyekbe hosszabb ideig Cl-áramot vezetett.

A 207—208°-nál forró Trichlorthiophen mellett, még a 240—245°-nál forró Tetrachlorthiophen is sikerült a chlorozott ferményből leválasztania és pedig utóbbi nagyobb mennyiségben képződött, mint az előbbi. A Trichlorthiophen olvasztott Pyrokénsavval összehozva, erőlyes reactió mellett a Trichlorthiophensulfosavanhydridet

$$\begin{matrix} \text{C}_4\text{Cl}_3\text{S}-\text{SO}_2 \\ \text{C}_4\text{Cl}_3\text{S}-\text{SO}_2 \end{matrix} > \text{O}$$
 adja. Ez egy Alkohol és Aetherben majdnem oldhatlan, Benzolban könnyen oldódó jegezes vegy, mely Alkáliakkal főzve a Trichlorthiophensulfosavnak megfelelő sókat adja.

A Trichlorthiophenből előállította még a 86°-nál olvadó és vörössárga, nemezes tűkben jegedő Mononitrotrichlorthiophen — $\text{C}_4\text{Cl}_3(\text{NO}_2)\text{S}$.

Az Acetylaethylthiënon $\text{C}_4\text{H}_2\text{S} < \frac{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CO.CH}_3}$ előállítására eddig Benzol-tartalmú Thiophen lett alkalmazva (Ber. XVIII. 3021.l.) E. Schleichertiszta Thiophen véve előállítására, tiszta Acetoethylthiënot nyer, mely 248—250°-nál forró, gyümölcszagú olajat képez. Phenylhydrazidja csomókká egyesített tűkben jeged. Az Acetoethylthiënonból az által, hogy azt kétannyi súlyú conc. H_2SO_4 -val összehozta és gyengén melegítette, Aethylthiophenmono- és disulfosavból álló keveréket nyert ha ellenben az Acetoethylthiënot füst. H_2SO_4 -val hidegben hozta össze, majdnem kizárólag Acetoethylthiënonmonosulfosavat nyert, a melynek Phenylhydrazidja majdnem szintelen tűkben jeged.

Schleicher még a következő Thiophenderivatumokat állította elő:

Thiënylhexylketont: $\text{C}_4\text{H}_5\text{S}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_{13}$. (Thiophen-, Hexylsavchlorid- és AlCl_3 dal Petroleumaetheres oldatban), mely 304°-nál forró aromás szagú olajat képez és melynek acetoxime 49°-nál olvad. A Keton az élenyítésnél, a várakozásnak megfelelőleg, Capronsavra és β -Thiophensavra bomlott. Conc. H_2SO_4 -val a savgyök leválása mellett az ismeretes β -Thiophensulfosav képződik belőle.

Aethylthiënylhexylketon $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO.C}_6\text{H}_{13})$, nyerve az Aethylthiophenből Hexylchlorid és AlCl_3 -dal világos-sárga, levegőn barnuló, champignon szagú, 329—330°-nál forró olajat képez. Acetoxime 38—39°-nál olvad. Phenylhydrazidja nem jeged. Élenyítésnél Capronsavat és $\beta\beta$ -Thiophendicarbonsavat ad. Conc. H_2SO_4 -val a savgyök leválasztása mellett, Aethylthiophenmono- és disulfosavból álló keverék keletkezik belőle.

Megkísérlette még az Aethylthiophennek nem elegendő KMnO_4 -val való élenyítése által (Ber. XIX. 671.) a közbülső terményhez, az Acetothiënonhoz jutni és ez sikerült is neki, ép úgy, a mint A. Péternek is sikerült, az Acetothiënon mérsékelt élenyítése által egy második közbülső terményhez, a Thiënylgyoxylsavhoz eljutni.

Végre még egy vizsgálatot tett (Ber. XIX. 674). Az Isopropylthiophen a Fittig-féle módszer alkalmazása mellett előállítani, H. Krekeler kísérlette volt meg (Ber. XIX. 674.1.), azonban eredmény nélkül. E. Schleicher most a Friedel-Crafts-féle módszert alkalmazta és nyert is Isopropylthiophen $C_4H_9S-CH<\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ habár csak kis mennyiségben. Az Isopropylthiophen a Lanbenheimer-féle reakciót igen jellemzően és az eddigiektől eltérő módon mutatja. Ha ugyanis Phenanthrenchinon Jégezetes ólatába az Isopropylthiophen nyoma adatik és erre H_2SO_4 intensiv, ibolya vörös színeződés áll elő, mely szíu vízzel való kezelésnél piszkos lesz és ilyenkor nem ad Aetherrel kivonható terményt. Az eddigieknél a szín intenzitása csak a víz hozzáadása után állott elő, a midőn is Aetherrel egy ibolyaszínű festőanyag volt kivonható. Az Isopropylthiophen 153—154°-nál olvadó olajat képez.

K. Krekeler (Ber. XIX. 674.) szintén a Friedel-Crafts-féle módszer alkalmazása mellett Thiophen, Isovajsavchlorid- és $AlCl_3$ -ból előállítja az Isobutyrothiönont $C_4H_9S-CO-CH<\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$. Ez 232°-nál forró, nehéz, víztiszta olajat képez, melynek acetoxime 107—108°-nál olvadó lemezekben jeged. Phenylhydrazidja bomlékony olaj. Élenyítésnél sok változatlan részlet mellett β -Thiophensavat ad. Kétannyi térfogatú conc. H_2SO_4 -al rövid ideig melegítve, Isovajsavvá és Thiophenmonosulfosavvá bomlik.

Thiophen, Propionsavchlorid és $AlCl_3$ -ból a Propiothiönont $C_4H_9S-CO.C_2H_5$ nyerte, mely 228°-nál forró olajat képez és melynek acetoxime 55—56°-nál olvadó lemezekben jeged. Élenyítve, β -Thiophensavat ad. Conc. H_2SO_4 -el gyengén melegítve, Propionsavat és β -Thiophensulfosavat. A Benzol és Thiophen ketonjai H_2SO_4 irányában teljesen eltérő viselkedést tanúsítanak.

L. Gattermann és M. Römer (Ber. XIX. 688.) a halogénezett Thiophenek különböző viselkedését Acetylchlorid irányában tanulmányozták:

A Dibromthiophen az acetylozásnál Monobromacetothiönont $C_4H_2BrS.CO.CH_3$ adott, mely 94°-nál olvadó, aromás szagú, szintelen tükben jegedett. Phenylhydrazidje 122°-nál olvadó, gyengén sárgás táblákat képez. Élenyítésnél Bromthiophensavat adott, mely forró vízből szintelen tükben jeged és 139.5°-nál olvad.

A Monobromthiophen acetylozása által szintén a fönnebbi Bromacetothienon nyeretett.

A Tribromthiophen acetylozásánál változatlan Tribromthiophen mellett, Tetra bromthiophen képződött.

A Di- és Monojodthiophen az acetylozásnál úgy viselkedtek, mint a megfelelő Br-vegyek, mindkét esetben ugyanazon Monojodace-

tothiënon $C_4H_2J < \overset{S}{CO.CH_3}$ keletkezett. Ez 129°-nál olvad, Alkoholból hosszú, szintelen tűkben jeged, vízgőzzel könnyen illó. Phenylhydrazidje 134°-nál olvad és sárga táblákban jeged. Élenyítésnél Jodthiophensavat ad, mely 131°-nál olvadó, selyemfényű, szintelen tűkben jeged.

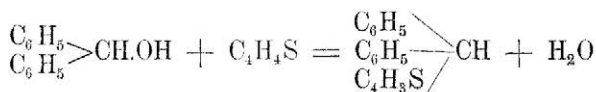
A Monochlorthiophen acetylozva, Monochloracetothiënot ad, mely 52°-nál olvadó, szintelen táblákban jeged. Phenylhydrazidja 108°-nál olvadó, arany-sárga táblákat képez. Az élenyítésnél 140°-nál olvadó Chlorthiophensavat ad.

Ezek után az következik, hogy Acetylchlorid behatásánál Monochlor-, brom- és jodthiophenre, $AlCl_3$ jelenlétében a Friedel-Crafts-féle reakció egészen normál lefolyású, a mennyiben az Acetylsoport 1 H-atom helyét foglalja el. Csak az a jellemző, hogy az Acetylsoport ugyanazon H-et helyettesíti, a melyet a második Br-atom a Dibromthiophenben. Diszstituált Thiophenekre hatva az Acetylchlorid, nem diszstituált, hanem csak monoszstituált Ketonok keletkeznek, az Acetylsoport tehát a két Halogén-atom egyikének helyét foglalja el. Érthető már most, hogy miért nem sikerült Dibromthiophenből (ββ) Acetylozás, élenyítés és reductio (Na) által egy α- vagy γ-Thiophensavhoz jutni. Az Acetylsoport ugyanis nem egy szabad H helyét foglalta el, hanem egy Br-atomot szorított ki a β-helyzetből és így a végtermény β-Thiophensav volt.

A Thiophen homologjainak sulfurozása eddig még nem sikerült. Krekeler azt találta, hogy conc. H_2SO_4 behatásánál Acetophenonra vagy Acetothiënonra, könnyen képződik Benzol- illetve Thiophensulfosav.

F. Muhlert (Ber. XIX. 1620.) ugyane módszert alkalmazta a Thiophen egy homologjának a sulfurozására is. — Ő a Demuth által leírt Acetomethylthiënot (Ber. XVIII. 3024.) választá, ezt füstölgő H_2SO_4 -al a Brunzwig-féle módszer szerint sulfurozván, a nyert termékéből előbb egy Pb-sót választott le és azt H_2S -nel elbontván, a szabad savat, a Methylthiophensulfosavat $C_4H_2 < \overset{CH_3}{SO_3H}$. Ez sűrű, a levegőn megvörösödő szörpöt képez. Előállította még a K és Zn-sót. A K-sóból PCl_5 -el nyerte az α-Methylthiophensulfocloridot, mely meg nem meredő olajat képez, és ebből Ammoncarbonáttal, a fehér jegeczeket képező és 78—80°-nál olvadó α-Methylthiophensulfamidet.

A Benzhydrol behatásánál Benzolra P_2O_5 jelenlétében, Hemilian szerint (Ber. VII. 1203.) Triphenylmethan képződik. L. Lévi (Ber. XIX. 1623.) e módszert a Thiophenre alkalmazva, aránylag könnyen jutott



egyenlet értelmében a Diphenylthiénylmethánhoz. Ez 63°-nál olvadó, szép fehér lemezekben jeged és hasonlóan a Triphenylmethánhoz, Benzollal (1 töm.) jegezes kettős vegyvet ad, mely 48°-nál olvadó tüket képez. Nem sikerült még a Diphenylthiénylmethánból Oxy., Nitro- vagy Amidoderivátumot nyerni, csak a Friedel és Krafts-féle módszerrel egy ketónt:

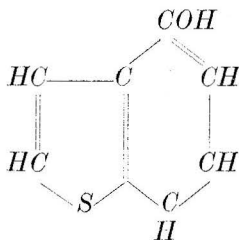


a mely a nitrálásnál elbomlott és csak Nitroacetothiënont adott.

Miután a Thiénylgyoxylsav a Thiophencsoport számos érdekes tagjának előállításánál kiindulási anyagúl szolgál és így nagyobb fontosságú mint az aromát. sorozat analog tagja, W. P. Bradley (Ber. XIX. 2115.) behatóan tanulmányozta. E sav ammonsójából számos fémsót állított elő és azokat behatóan leirta. Előállította a 28.5° nál olvadó Methylaether-t, a -20°-nál még meg nem meredő Aethylaether-t, a 88°-nál olvadó Amidet, a 164—165°-nál bomlás mellett olvadó Phenylhydrazidet, az Acetoximet és ennek Ba-sóját, Methyl- és Aethylaetherjét, továbbá a (C₄H₉S)C(NOCH₃)COOCH₃ összetételű, kettősen substituált Methylaether-t, végre az Acetoxim reduciója által nyert Thiénylamidoecetsavat (C₄H₉S)CH < $\begin{array}{l} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{NH}_2 \end{array}$ és ennek egynehány sóját.

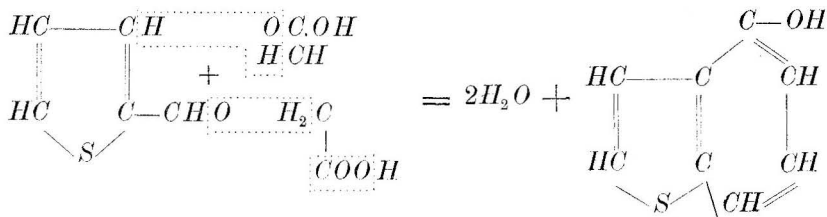
A. Biedermann (Ber. XIX. 1615.) az R. Otto a Phenylsulphydrát előállítására követett eljárását (Ber. X. 939.) a Thiophensorozatban alkalmazván, a Thiénylmercaptanhoz jutott. Ő az α-Thiophenmonosulfosavból indult ki, azt Weitz módszere szerint átalakította α-Thiophensulfosavchloriddá és ebből Zn-porral a szintén már Weitz által leirt α-Thiophensulfinsavat nyerte. Ezen sav gran. Zn és HCl által reducáltván, a szabad Thiénylmercaptant adá, mely vízgőzzel át lett párolva, Aetherrel kivonva és tisztítva. A Thiénylmercaptan C₄H₉S—SH egy 166°-nál forró, gyengén sárgás, fölötte kellemetlen szagú olajat képez. A nyeremény igen csekély volt, és ismételten kitént, hogy a Thiophensorozatban a reduciók aránylag nehezen vihetők keresztül. A Thiénylsulphydrat levegőn hosszabb ideig állva, átalakúl egy jegezes terménynyé, mely valószínűleg Thiényldisulfid C₄H₉S—S—S—C₄H₉S. A Thiénylsulfid conc. H₂SO₄-ban világos sárga színnel óldódik és ez óldat Isatinnal pompás ibolyaszíneződést ad. Alkoholos óldata fémsókkal jellemző színes csapadékokat keletkeztet. Diazotestekkel azofestőanyagokká condensálódik és e tekintetben a Phenylmercaptantól eltérő viselkedést tanúsít, hasonlóan, a mint O. Stadler szerint (Ber. XVIII. 2316.) a Thiophenin is az Anilintól eltérőleg viselkedik Diazobenzolchlorid irányában.

V. Meyer említi (Ber. XIX. 1432.), hogy A. Biedermann az ő laboratóriumában a Thiophensorozat α -Naphtolját is nyerte és pedig úgy, hogy a Thiophenaldehydet a Fittig féle módszer szerint Borostyánkő-savval condensálta V. Meyer ezen új vegyületet, melyre ezen



képletet állítja föl, Oxythionaphthen-nek nevezte el.

Már Fittig és Erdmann (Ann. 227. 242.) kimutatták volt, hogy a Perkin által a Benzaldehyd-, Borostyánkősavanyhydrid- és Borostyánkősavsnatriumból előállított Isophenylcrotonsav, a hevítésnél víz leválasztása mellett, átmegy α -Naphtolba. Biedermann ez eljárást a Thiophenaldehyde alkalmazván, ezen egyenlet értelmében:



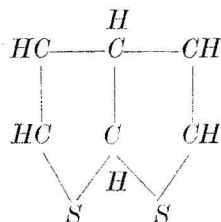
jutott az Oxythionaphthenhez. Alkoholból és Aetherből átjégeztve és fellentgítve, 72^o-nál olvadó, szép, hosszú, fehér tűkben jeged, melyek Phenolszaggal bíruak. Diazobenzolsulfosav vizes oldatával, az Oxythionaphthen aljas oldata, intensiv narancsvörös színt ad; Diazobenzolechloriddal pedig sárga jegeczes csapadékot. Általában minden reactióban teljesen hasonlít az α -Naphtolhoz. A Thiophensorozat eddig ismert alkoholszerű derivatumai tehát:

| | | |
|-----------------|--|------------------------|
| Nitrothiënol | $C_4H_2S \begin{cases} \text{NO}_2 \\ \text{OH} \end{cases}$ | (V. Meyer és Stadler.) |
| Thiënylalkohol | $C_4H_3S.CH_2OH$ | (Biedermann.) |
| Thiëtenol | $C_4H_2S \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{cases}$ | (Páál.) |
| Oxythionaphthen | $C_6H_3 \begin{cases} C_2H_2S \\ \text{OH} \end{cases}$ | (Biedermann.) |

A. Biedermann és P. Jacobsen (Ber. XIX. 2444.) azon tényből indulva ki, hogy Volhard, Erdmann és Paal a C—C atomcsoportot

tartalmazó vegyeknek P₂S₅-dal való hevítés által Thiophenderivatumokhoz jutottak, azt reménylették, hogy oly vegyületből, melyek a C—C—C

atomcsoportot tartalmazzák, P₂S₅-dal



atomcsoportú vegyhez, mely a Thiophen gyűrűt kétszer tartalmazza, fognak jutni. Miután a Czitromsavban egy oly testet ismertek föl, mely az említett atomcsoportot tartalmazza, ezt 30 grammnyi adagokban a kettős mennyiségű P₂S₅-dal keverve, retortából destillálták. A párlat vizen átvezetve, azután NaOH-tal kezelve, vízgőzzel átpárolva, Aetherrel kivonva és tisztítva, egy C₆H₄S₂ összetételű vegyet eredményezett, a melynek összetétele megfelel a fönnebbi képletnek. Ez tisztítva lett az által, hogy Pikrinsavval a kettőssévé C₆H₄S₂. C₆H₃O(NO₂)₃ lett átalakítva és ez NaOH-tal ismét elbontva. Ezen új vegy, melyet Thiophθένnek neveztek el, 224 — 226°-nál forró olajat képez, mely 10°-nál még nem volt jegeczíthető. Gyenge, nem kellemetlen szaggal bír. Mutatja az Indophenin reactiót. A nyeresmény igen csekély (500 gr. Czitromsavból 3.2 gr.) Tricarballylsavat vevén Czitromsav helyett, valamivel többet nyertek az új vegyből. A Tricarballylsav azonban igen drága anyag. A Thiophθέν Br-vízzel kezeltetvén egy 172°-nál olvadó, hosszú fehér tűkben jegeczedő Tetra-bromthiophθέν C₆Br₄S₂ ad.

Az égés elmélete.

Népszerű-tudományos előadás.

I. Rész.

Az égés mint a hő és fény forrása.

A párisi akadémiának ülése 1871 december 24-ikén emlékezetes fog maradni a természettudományok történetében. Ez ülésben jelentetett be, hogy Cailletet-nak, Frankhon egyik legnagyobb vasiparosának, Châtillon sur Seine-ben, december 16-án sikerült, kettőt az „állandó lég-nemek“ sorából, a Szénoxydot és az Oxygént cseppfolyósítania. Ugyanczen alkalommal értesült az Akadémia Raoul Pictet, genfi jég-gép gyáros kísérleteiről is, a ki függetlenül Cailletet-től, remek apparatusával, december 22-ikén, jelentékeny mennyiségű Oxygént sűrített cseppfolyóvá. A kísérleti természettudományok nagy vívmányai között, ezen eredmények méltán foglalhatnak helyet.

Van tehát már cseppfolyó levegőnk, — mert a Nitrogén, valamint a többi „állandó lég-nemek“ is időközben meghódoltak — és cseppfolyó Oxygénünk is, pedig még a közönséges levegő és az Oxygén tudományos múltja sem nagyon régi. — Igazán különösen érintheti a jelenkor emberét azon tény, hogy azon lég-nem, mely óriási mennyiségben vesz körül bennünket, melyhez az emberiség léte, kezdettől fogva elválaszthatlan kapcsolattal kötve van, mely a víz $\frac{8}{10}$ -ed részét, földünk szilárd kérgének a felét képezi, mely mindúntalan s minden oldalról reánk hat, a maga valóságában csak száz egynehány év előtt, 1774 augusztus 1-sején, (Priestley által) ismertetett föl. Igaz, hogy hosszú, sivár tengődésben élt a természettudomány a középkorban, hogy dogmák uralma alatt nyögött a szabad kutatás s phantastikus czélokra pazarolta el az emberiség szellemi erejét. Hogy érvényesíthetetlen eszmék által háttérbe szorítottak a legközelebb tekvő s a legközvetlenebb tények, s csak nehéz küzdelmek árán, hosszú vajúdas után kerültek ki a napvilágra. Így a levegőnek egyik legfontosabb tulajdonságáról, a súlyáról, csak 1643 óta van az emberiségnek bővebb ismerete. Ez évben állítá föl Galilei tanítványa, Toricelli, hírneves tételét, melyet öt évvel reá, a tudós Pascal sógora Périer, a magas Puy de Dôme csúcsáról, helyesnek és fényesen igazoltnak hirdetett. 140 éves hajnalodás követte Toricellit, míg feljött végre a nap a szemhatáron, megvilágítván Lavoisier elméjét, hogy a múlt tévedései és idővesztegetése közzül, útat nyisson a gyorsabb tudományos haladásnak, ezen, az emberi mivelődés és jólét felvirágzására, közvetlenül és közvetve ható, egyik legfontosabb tényezőnek.

Noha az Oxygén rendkívül nagy mennyiségben és szabad állapotban foglaltatik a légkörben, annak 21 térfogat-százalékát képezvén, alkalmas előállítása közvetlenül a levegőből mégis bizonyos nehézségekkel jár, melyeknek oka a légkör főalkatrészének a Nitrogénnek indifferens természetében fekszik. Alig lehet ezen légnemet valamely más anyaggal közvetlen egyesülésre bírni, s így az Oxygéntől különválasztani, míg másrésztől az Oxygén mellett, ezt számos esetben épen nehéz elkerülni. Ha pedig az Oxygént vonjuk el, a Nitrogén visszahagyásával, akkor ennek nyilván úgy kell történnie, hogy az Oxygént fölvett anyagból, az Oxygén megint könnyű szerrel legyen fölszabadítható. A nehézségek már le vannak győzve, és oly fokban, hogy jelenleg a gyáripár is szerezhethet céljaira nagyon olcsó Oxygént. Az Oxygénnel egyesülő anyagok között ugyanis, több olyat találtak, a melyek magasb hőnek kitéve, elbocsátják a fölvett Oxygént s alacsonyabb hőmérséknél ismét új mennyiséget vehetnek föl a levegő Oxygénjéből, úgy, hogy ugyanazon, és hozzá még olcsó anyag, hosszú ideig használható mintegy közvetítőnek; s az Oxygéngyárnak, ha egyszer fölszereltetett, jóformán csak fűtőanyagra kell költenie. Az Oxygén ezekkel az anyagokkal benső összeköttetésbe lép, velök vegyileg egyesül s aránylag magas hő kell ahhoz, hogy e vegyületek felbontassanak. Lehet azonban az Oxygént a légkörből nem vegyi úton is nyerni, s erre két nevesebb eljárás szolgál. Az egyiknek a praxisban meghonosítását *Mallet*-nek köszönjük. *Mallet* is Oxygéntnyelő anyagot használ ugyan, de olyat, a mely nem vegyileg egyesül az Oxygénnel, hanem azt pusztán absorbeálja és ilyen anyag a víz. A víz absorbeál levegőt, azonban az Oxygénből többet vesz fel, mint a Nitrogénből. A vízben föloldott levegő száz részben 32.84% Oxygén és 67.16% Nitrogénből áll, tehát sokkal dúsabb Oxygénben, mint a körlég. A víz ezen gazdag Oxygéntartalma — mellesleg említve — a vízi állatok és növények életében felette fontos szerepet játszik.

Az Oxygén előállítására *Mallet* immár akként jár el, hogy levegőt nagy nyomással besajtol a vízbe; nagy nyomással azért, mert mennél nagyobb a levegőre gyakorolt nyomás, annál többet vesz föl belőle a víz, a légnemetek oldhatósági arányát azonban a nyomás nem változtatja meg. Ha azután a levegővel telített víz, megint a reudes légnem alá kerül, elbocsátja a nagyobb nyomás alatt fölvett légnemeket, tehát oly levegőt ad, melyben már 32.84% Oxygén van. Ezt összegyűjtik és újból vízbe préselelik. A második besajtolás által a lég Oxygéntartalma 47.36%-ra emelkedik; ismételvén a besajtolást és kibocsátást, a 7-ik műveletnél már 95%-os Oxygén nyerhető.

Egy másik eljárás az Oxygénnek a körlégből előállítására *Margis* által 1882-ben állapítottatott meg. Az Oxygénnek a Nitrogéntől elválasztása, a levegőnek vékony kautschukhártyákon való, ismételt átszivatása által éretik el. A kautschuknak a légnemekre gyakorolt különböző nagyságú

elnyelő képessége teszi itt az elválasztást lehetővé. Az Oxygén ugyanis jóval dúsabban nyeletik el a kautschuk által, mint a Nitrogén s ezért ugyanazon időben több szívároghat belőle a kautschuk hártján át, mint a Nitrogénből. A körlég egyszeri átszivátása által a kautschukhártján, 40%-ra emelhető az Oxygéntartalom; a 40%-os Oxygénnek másodszori átszivásánál már 60%-ra, a harmadik átszivásnál 80-ra és a negyedik után 95 %-ra.

Az Oxygén felfedezője Priestley, e légnemet a Higanoyxd hevítése által nyerte. A Higanoyxd fém Higanyra és Oxygénre esik szét. — Történelmi érdekénél fogva szerepel ugyan ezen eljárás a vegytani előadásokban, azonban nem alkalmas nagyobb mennyiségű Oxygén nyerésére. Sokkal czélszerűbben használhatók föl bizonyos, Oxygénben dús, sönemű vegyületek, melyek melegítésnél vagy egyszerűbb vegyi behatásoknál, elbocsátják Oxygénjüket, és pedig némelyek teljesen, mások ismét annak egy részét. Így igen könnyen juthatunk tiszta Oxygénhez, ha a Felmannasavaskaliumnak nevezett sót, concentrált Légenysavval elbontjuk. Általánosabban használt és szokottabb eljárás az Oxygén nyerésére, a Chlórsavaskaliumnak hevítés általi elbontása. Ezt a sót könnyen lehet előállítani: Hamuzsíróból (Szénsavaskali) mésztejjel (öltött mész, vízben elkavarva) forró és sűrű lúgot (Kalihydrát oldat) készítünk s Chlór-gázt (Barnakövet conc. Sósavval melegítve) vezetünk belé, mindaddig míg a Chlór a lúg által elnyeletik. A folyadék lehűlésénél aztán apró, fényes lemezekben válik ki a Chlórsavaskalium. — Ezen só, a vegyészek nyelvét használva, tömeceében (molecul) 1 atóm Kaliumfém, 1 atóm Chlór és 3 atóm Oxygént tartalmaz, s e szerint 122.5 tömece (moleculár) súlylyal bír, mely értékből 48 az Oxygénre esik; vagy százalékra átszámítva: 100 súlyrész Chlórsavaskaliumban 35.1 súlyrész Oxygén van. És ez az Oxygén a só megolvasztása által tökéletesen kihajtható.

Legyen szabad itt néhány percze eltérnem a tulajdonképeni tárgytól, hogy tisztába hozhassuk azt, mit értsünk az imént idézett fogalmak: atóm, tömece és tömece súly alatt. A chemia az anyagot fölötte apró részecskékből állónak tekinti, s ezen legkisebb anyagrészeket nevezi atómnoknak. Valjon ezen atómok valósággal atómok-e, azaz oszthatlanok (a görög eredetű szó ugyanis ezt jelenti), vagy még kisebb részekre bonthatók, az, legalább egyelőre, közönyös lehet, a mennyiben jelen ismereteink mellett, a vegyi tünetmények magyarázatára tökéletesen beérjük, ha az anyagot ily kicsi, diszerét részekből állónak tekintjük, a melyek a vegyi erők nyilvánulása alatt is megtartják önállóságukat és további, még kisebb részekre nem bomlanak föl. Szóval az atóموkat, görög nevük értelmében oszthatlanoknak tekinthetjük, mert oszthatóságuknak föl vételére, legalább még jelenleg szükség nem forog föm. A chemia továbbá annyi, különböző anyagból alkotott és különböző súlylyal bíró atómot vesz föl,

a hány vegyileg egynemű, egyszerű testet, úgynevezett vegyi elemet ismerünk. Napjainkban mintegy 70 különböző elemről van tudomásunk, tehát 70-féle különböző s egymásba át nem alakítható anyagú és súlyú atómmal van dolgunk. Az atómmok, a bennök székelő erőknél fogva, vonzást képesek egymásra gyakorolni s kölcsönös vonzásuk következtében egymással bensőbb érintkezésbe, mintegy kapcsolatba lépni, létesítve ekként két vagy több atómból álló, többé vagy kevésbé erősen összetartó atómcsoportot. Ezeket az atómcsoportokat nevezzük tömecsnek (molecul). A tömecsnek tehát több atómból alkotott, bizonyos, önálló szerepkörrel bíró, kicsi anyagrészek. Megszámlálhatlan sok ily kicsi atómcsoportból, ilyen tömecsből jön létre az érzékeink alá eső test. A mi még magokat a tömecsnek közelebből illeti, úgy ezek egy és ugyanazon anyagú atómmokból állhatnak, s ilyen tömecsnekkel bírnak az egyszerű testek, az elemek, mint p. az Oxigén, a Hydrogén, a Szén, a Kén, a Vas, az Arany stb. vagy pedig különböző anyagú atómmokból, a milyen tömecsnekkel az összes összetett testek, a chemiai vegyületek bírnak, mint p. a Víz, a Konyhasó, a Borszesz, az Ecetsav, a Chlórsavaskalium stb.

A vegyületek tömecsre nézt, azon tapasztalati törvény ismertetett föl, hogy összetételük egy és ugyanazon vegyületnél, mindig változatlanul ugyanaz, hogy ezen változatlan összetétel, az illető vegyületek legfőbb jellemvonását képezi. Mihelyt a vegyület tömecsének összetételében valamely változás beáll, akkor megszűnik az illető vegyület is létezni, s egy más, az előbbentől eltérő tulajdonságokkal bíró test áll elő. Az ilyen — igen gyakran önkényesen előidézhető és szabályozható — tünetenyeket, nevezzük vegyi folyamatoknak, vegyi átalakulásoknak.

Nincs módomban, hogy e helyt most előadhassam, hogy miként, s csak azt mondhatom, hogy tényleg lehetővé vált, az elemek atómjainak viszonyos súlyát: az atómsúlyokat meghatározni, s hogy bírnak jelenleg több oly módszerrel, melylyel az atómmokból alkotott csoportok, a tömecsnek összetételét is föl tudjuk ismerni, tehát azt, hogy mennyi és milyen elemek atómjaiból állanak, a minek folytán a tömecsnek súlya is meghatározható.

E kategoriába tartozó s itt közelebből nem részletezhető vizsgálatok vezettek a Chlórsavaskalium mellett a fönnebb idézett eredményhez, azaz, hogy e só oly vegyület, mely tömecsében háromféle u. m. Kalium, Chlór és Oxigén atómmokat tartalmaz, még pedig 1 Kalium, 1 Chlór és 3 Oxigénatómmot. Miután ezen elemek atómsúlyát ismerjük, megkapjuk a Chlórsavaskalium tömecsúlyát, ha a tömecsét alkotó atómmok súlyát összegezzük:

| | | |
|---|-------|-----------|
| 1 Kalium atóm súlya | 39 | súlyrész. |
| 1 Chlór " " | 35.5 | " |
| 3 Oxigén " " = 3 × 16 | 48 | " |
| <hr/> | | |
| A Chlórsavaskalium tömecsúlyá | 122.5 | |

A tömegsúly ismeretében immár könnyű kiszámítani azt, hogy egy tetszés szerinti mennyiségű Chlór-savaskáliumból mennyi Oxygént fogunk előállíthatni. Említettem már fennebb, hogy e só hevítése által, a benne foglalt összes Oxygén kihajtható; 122.5 súlyrész, mondjuk gramm, Chlór-savaskáliumból tehát 48 gramm Oxygén. Ha a só 100 súlyrészéből nyerhető Oxygénmennyiséget akarnók megtudni, egy egyszerű számítással, a következő arány megoldásával jutunk célhoz:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Chlór-savaskali} & \text{Oxygén} & & \text{Chlór-s. kali} & \text{Oxygén} & & \\ 122.5 & : & 48 & = & 100 & : & x; \quad x = 35.1 \\ \text{gramm} & & \text{gramm} & & \text{gr.} & & \text{gr.} \end{array}$$

Azaz, 100 gramm Chlór-savaskáliumból előállítható 35.1 gr. Oxygén, vagy más szavakkal, a Chlór-savaskálium 35.1 százalék Oxygént tartalmaz.

Az Oxygén előállítására a Chlór-savaskáliumot egy nehezen olvadó üvegből készült görebbe hozzuk, melynek nyakába elvezető csövet alkalmazunk; a gáztvezető cső vízzel telt üvegmedenczébe szolgál, a melyben az Oxygént vízzel telt hengerekben felfoghatjuk.

Szintelen, íz és szag nélküli légnemet nyertünk, melynek legjellemzőbb tulajdonsága az, hogy egy, végén kissé izzó faszálat azonnal erős lángra lobbant. E légnem nevét Lavoisier azon tulajdonságából vezette le, hogy a nem fémes elemekkel egyesülve, savakat képez, innen savképző, Sauerstoff, Oxygén (ὀξύς és γινωσκ-ból). Condorcet életető légnem nevezte el s magyar neve Élely erre vezethető vissza, míg fölfedezője Priestley, az akkor uralkodó vegyi elmélet alapján, Phlogistonjától megfosztott levegőnek tekintette.

Az Oxygén felfedezése nyitotta meg a vegytan jelen korát. E légnem tulajdonságaira fektette Lavoisier genialis elméletét az égésről, és bebizonyította azt, hogy az égés tünetnyére vonatkozó addigi nézet, mely az úgynevezett Phlogiston-elméletben nyert kifejezést, az égés folyamának nem kellő ismeretén alapúl.

Az égés folyama, mint a legfeltűnőbb vegyi tünetny, régóta foglalkoztatta a gondolkodó szellemeket, s az Oxygén létét nem sejtve, a 17-ik század második felétől kezdve, egy sajátságú, súlytalan anyagnak, a Phlogistonnak fölvételével kísérték meg közös szempont alá gyűjteni és magyarázni az ide tartozó tünetnyeket. A Phlogiston képezte az éghetőség principiumát; mindazon testek, melyek eléghetők valának, Phlogistonnal bírónak tekintettek, s az égésnek erélye, többé vagy kevésbé tökéletes volta, az illető testek nagyobb vagy kisebb Phlogiston tartalmára vezetett vissza. A testek eléghetésében a Phlogistonnak eltávozását látták, s hittek a Phlogistonnak közölhetőségében, egyik testből más testbe való átvándorolhatóságában. És nemcsak az égés tünetnyét vélték megmagyarázhatni a Phlogiston fölvételével, hanem a fémeknek tűzbeni megváltozását is, a fémek úgynevezett elmeszesedését, fém-

földekké átalakulását, s viszont ezen fémföldekből való visszanyerhetősöket. A fémek szintén Phlogiston tartalmú anyagoknak tekintettek, az illető fémföldek vegyeinek Phlogistonnal, s a tűzben való megváltozásuk, Phlogiston tartalmuknak elvesztésével magyaráztatott. Azon tapasztalati tény, hogy sok fémföld szemmel izzítatván, újból színfémet ad, akként értelmeztetett, hogy a szén, mint Phlogiston-ban igen dús anyag, Phlogistonját közli a fémföldekkel, melyek azt fölvén, visszanyerik fémes tulajdonságaikat.

Az égés s a fémek elmoszesedésére vonatkozó ezen magyarázat, a vegytan történelmében az első, nagyobb szabású törekvést képezte, látszólag egymástól távolabb álló vegyi folyamatoknak, egy közös szempont alá összefoglalására. Új kísérleti módszerek kifejlődésével nyert tökéletesb ismeretek azonban, megingatták ez elmélet hitelét, s aránylag rövid idő múlva át kellett hogy engedje helyét egy új elméletnek, mely az időközben felismert számos tényről a valóságnak megfelelőbb, világosabb, egyszerűbb magyarázatot adott. Ezen idő bekövetkezett a Phlogiston-elméletre az Oxygén felfedezésével s Lavoisier azon, a mérleg segítségével kétséget kizáróan igazolt tételének felállításával, hogy az égés alkalmával a test súlya szaporodik és pedig épen annyival, a mennyivel a test égését föntartó levegőnek súlya fogy, s hogy a levegő súlyvesztése mindig a levegőnek csak az egyik légnemére, az Oxygénre terjed ki, hogy az Oxygén az, mely az égés táplálására szolgál, az égés tehát az oxydátio folyamata.

Azon tény, hogy közönséges tüzelő és világító szereink a tűz által fölemésztetnek, látszólag eltűnnek, azon körülményben lelte magyarázatát, hogy ezen testek égési terményei légneműek, s így a közvetlen észlelés alól elmenekülnek. Lavoisier ezekre nézve is kimutató, hogy az égési termények súlya nagyobb, mint az égő testnek súlya az elézés előtt, s pedig épen annyival nagyobb, a mennyit a levegőből fölvett Oxygén súlya nyom. Ez állítás részleges igazolásául e mérlegen egyensúlyba hoztam e készüléket, mely lehetővé teszi, hogy egy gyertya égési terményeit, melyek Szénsavból és vízgőzből állanak, összejűjthessem. Most megindítom az égést s az égés terményeit légszivattyú segítségével a fölfogó csövekbe szívom át; néhány percnyi égés után megszüntetem a szivattyú működését; a gyertya kialszik, s mire a készülék lehűlt, megnyitom a mérleget. Im, a mérleg nyelve erős kilengést tesz, a gyertyát hordozó mérlegkar lesülyedt, súlya nagyobb, mint a gyertya égése előtt. Most egy delejpatkót akasztok föl a mérlegre, melynek sarkait finom vasreszelékbe mártottam, s mihelyt egyensúlyba jött a mérleg, lánggal érintem meg a delejen függő vasreszeléket. Ez tüzet fog, egész tömegén át szikrázva megizzik, s ime a mérleg tengelye kimozdul állásából s a delejt tartó karnak sülyedésével jelzi, hogy ez oldalon súlyszaporodás történt. A vaspor egyesült az Oxygénnel.

Ezekhez lényegben hasonló kísérletekkel lőn az égés folyamatának új elmélete bevezetve, melynek a Phlogiston-elmélet, habár nagy küzdelmek után, de végül legyőzve, átadta helyét. Lavoisier kísérletei, a mai tudományos vegytannak vetették meg az alapját. Az összes akkori vegytani nézetek az új elmélet folytán nagymérvű átalakulást szenvedtek, olyannyira, hogy az előtt, a ki csak a bevezett tényekkel számol, beláthatlan úr választja el a múlt század vegytanát a mai vegytantól. Ugrás azonban nem fordul elő a tudományok fejlődésében. A jelenkor elmélete az égésről sem valami teljesen más, hanem csak tökéletesebb alakja és kifejezése a tűnemények egy nagy sorozatának. A Phlogiston megteremtőjének, Stahl-nak az elmélete, tulajdonképen egy részét képezi a mai égés elméletének, még pedig azon részét, mely az égésnél uralkodó erélyviszonyokra vonatkozik. Remélem, hogy egy más alkalommal szerencsém leend, az égés elméletének ezen fölöttébb érdekes ágát is bővebben megvilágíthatni. A Phlogiston-elmélet szerepét a múlt században egy mécseshez hasonlíthatni, mely egy teljesen sötét térben gyúl föl. Gyenge fénye igyekszik áthatolni a sötétségen, de csak a legközelebbi tárgyakat világíthatja meg elegendően. Szerencse, hogy e tárgyak között fedezhették föl egy gazdagabb fényforrás anyagát, mely lángra gyújtva, hatalmasabb sugaraival felváltá működésében. Tágult a szemhatár erőteljesebb fényében, s élesebb határvonalakat nyertek a tárgyak, sok részletük előtűnt, melyet azelőtt mély homály fődött. De a tér határaihoz a jelen fény sem ér, oly tájakra érkezünk már itt-ott, melyeken túl nem képes hatolni és mindinkább még erősebb fényforrásra lenne szükség, melyet a jövőtől megnyerni remélünk.

Lavoisier elméletét a tudományos világ és a művelt körök, osztatlan figyelemmel fogadták. Az égés tűneményének minden része áttanulmányoztatott, s e tanulmányok eredményét képezik az égés folyamára vonatkozó jelen ismereteink. Ezek szerint az égés, az égő testnek az Oxigénnel való vegyülési folyamata, kísérve hő és számos esetben fényfejlődéstől. Hogy égést előidézzünk, szükséges, hogy a testeket bizonyos hőfokra hevítsük, a melynél égésük megkezdődik; ezen hőfokot az illető testek gyúlési hőmérsékének nevezük, és ez a különböző anyagok mellett a hőmérő igen különböző fokainál fekszik. Léteznek testek, melyek már jóval 0° alatt, tűztűneménnyel egyesülnek az Oxigénnel; ilyen például a Phosphornak Hydrogénnel képezett egy vegye. Maga a közönséges Phosphor + 50—60° közt gyúl meg. Itt egy forró vízbe mártott üveg-pálczával érintek meg egy darabka Phosphort, melyet kis vaskanálba helyeztem; a Phosphor rögtön meggyúl, s égését e levegővel telt lombikban nagy erélylyel folytatja.

A legtöbb test, ha valamelyik ponton gyúlési hőmérsékére föl lett hevítve, és az elégséges levegő vagy Oxigén által környezetik,

égését folytatja, míg teljesen fölemésztetik, mert az égése alatt fejlődő hő, a szomszédos részeket is gyúlési hőfokukra hozza.

Finom elosztás által sok test gyúlési hőfokát tetemesen lejjebb lehet szállítani. Így ha Phosphort Szénkénegeben óldunk föl, s az óldatba papirszeleteket mártunk, azok rögtön tüzet fognak, mihelyt a könnyen illanó Szénkénege elpárolgott felületükről, mert a Phosphor ekkor igen finom, kristályos por alakjában s a papirral benső érintkezésben marad vissza. Ha frissen előállított, finom vasport hozunk a levegőre, az azonnal izzásba jön és Vasoxyddá elég.

Vannak esetek, midőn nagyobb tömegben fölhalmozott gyúlékony testek, benső részeikben, magoktól kigyúlnak. Tapasztalták ezt többször kőszénrakodókban, oly kőszén mellett, mely jelentékenyebb mennyiségben tartalmaz Vaskéneget (Pyrit). Két körülmény működik itt közre. A Vaskénegek oxydációja nedves levegőn, — mely nem történik ugyan tűztüneteménnyel, hanem az úgynevezett lassú égés egy esetét képezi, midőn az oxydáció hosszabb időre nyúlik. Az oxydációnál fejlődő csekélyebb hőmozgás ilyenkor rendszerint nem képes a testet gyúlési hőfokára hozni, ha azonban a hő eltávozása meg van akadályozva, akkor megtörténhetik, hogy a lassan élenyúló test is meggyúl. A nagy halmokra hordott vaskéneges kőszén bensejében, a halom közepén e részt kedvezők a körülmények, mert a szén igen rossz hővezető. Annnyira felszaporodhatik tehát a meleg, hogy maga a szén eléri gyúlési hőfokát s a szénrakás bensejében kigyúl. Hasonlót tapasztaltak több esetben nagy szénakazlakon, ha a széna még nedves állapotban lett kazlakba rakva. A fű száradása alatt ugyanis, nedvében a lassú égéshez hasonló folyamat megyen végbe, és jelentékeny hő fejlődik. Ha ezen folyamat bevégeződése előtt, a míg a friss széna nem kellően száraz, halmozzuk össze nagy kazlakba, megtörténhetik itt is, hogy a kazal belsejében fölzsaporodik a meleg s a kazal kigyúl. Ugyancsak ilyen természetű tünetemény adhatja magát elő nagy rakásokba halmozott trágyánál, noha az önkényes kigyulás itt már jóval nehezebb, a nagy nedvességtartalom folytán. De a trágya lassú égését erős párolgása annál könnyebben elárúlja.

Az égésnél fejlődő hő mennyisége, az égő test természetétől függ s e mennyiség ugyanazon test mellett nem változik, akár gyorsan, rövid idő alatt ég el, akár csak lassú elégetést szenved. Az égés tartamától tehát, a testek elégetésénél fejlődő meleg mennyisége, az égésmeleg, teljesen független.

Mind tudományos, mind gyakorlati szempontból, fölöttébb szükséges a különböző testek égési melegét ismernünk. Itt mindenek előtt meg kell egyeznünk a fölött, hogy az égési meleget milyen mértékkel mérjük. Mint anyagnélkülit, mint az erő egy alakját, a meleget, csak nyilvánulásában követhetjük, csak hatásaihoz férhetünk hozzá. Hatásainak az

eredményét hasonlíthatjuk egymással össze, az eredmény egy bizonyos fokát, nagyságát, mely czélszerűnek tűnik föl, választván a hatások összehasonlításánál a mértékegységeül. Szokásban van a mérték egységeül, melyet *hőegységnek* (Caloria) nevezünk, a hő azon hatását venni, mely épen elegendő 1 kilogr. súlyú (1 liter) 0 fokú víz hőmérsékét, 1 Celsius fokkal fölemelni. Noha tulajdonképen visszás, mégis a kifejezés megkönnyebbitése végett, közönségesen úgy beszélünk a melegről is, mint valamely anyagról; az anyagnál nyert, az anyagra vonatkozó fogalmakat használjuk föl, az erők hatásának, eredményeinek kifejezése körül. Így a hőegységet is közönségesen úgy definiáljuk, mint a meleg azon *mennyiségét*, mely 1 kgr. 0 fokú víz hőmérsékét 1 Celsius fokkal följebb emeli, tehát az 1 kgr. 0^o-ú vízből, 1 kgr. +1C^o-ú vizet képez.

A testek égési melegének meghatározására ennek folytán úgy kell eljárunk, hogy az illető testekből egyenlő mennyiséget vévén, ezeket oly körülmények között égetjük el, hogy az égésüknél fejlődő meleggel, ismert mennyiségű és hőfokú vizet melegítsünk, még pedig oly módon, hogy az égésnél fejlődő összes meleg, minden veszteség kizárásával, csupán a vett víz hőmérsékének emelésére fordítottassék, melyből, tehát a víz által végül elért hőfokból, megtudjuk az illető testek égési melegét s hőegységekben fejezhetjük ki.

A hőhatás nagyságának megméréseire lehet azonban másféleképen is eljárni. Így például jeget olvaszthatunk a megméréendő meleggel, a mikor a megolvadt jég mennyiségéből ítélhetjük meg a meleg mennyiségét, a mennyiben pontos meghatározások alapján tudjuk, hogy 1 gr. jég megolvasztására hány hőegység szükséges. Egy igen kitérő apparatust szerkesztett ilyenmú mérésekre Bunsen, heidelbergi tanár, a melylyel a legkülönbözőbb folyamatoknál fejlődő meleget, a legpontosabban meg lehet határozni. Az apparatus egy mintegy 20 centimeter hosszú, alsó végén beforrasztott üvegcsőből áll, melyre középetájt egy tágabb cső van reáforrasztva, oly módon, hogy az előbbi cső alsó felét tágan körül fogja. Ez a második cső, alsó felén megszűkül s egy felfelé függőleges állásba hajtott keskenyebb csőbe megyen át, a keskeny csőre végül vízszintes irányban reáerősítettik 1 meter hosszú olyas cső, a melyen a thermometerek készítésére használtatik. Az ür az apparatus (Calorimeter) belső és külső csőve között, kifőzött vízzel, legalul pedig higanynyal lesz megtöltve, úgy, hogy a fölfelé hajtott, keskeny cső a higanynyal torkolatáig megteljen. A vizet, a csövek által képezett ürben, alkalmas módon megfagyasztjuk; s az apparatust egy nagy szekrénybe állítjuk, a melyben sok friss hóval körül vehetjük. Az által, hogy a szekrény fenekén levő csapon a hóvizet időről-időre leeresztjük és friss hóval feltöltjük, a szekrény belsejében s így készülékünkben is, állandóan 0 foknyi hőmérsékét tarthatunk fönn. Az apparatus jege tehát változatlanul megmarad mindaddig, míg csak a

belső csőben, meleget nem fejlesztünk, a mikor aztán a fejlett meleg mennyiségéhez mért fokban, több vagy kevesebb meg fog olvadni belőle. Hogy mennyi olvadt meg belőle esetenként, azt a térfogat kissebbedéséből tudjuk meg, a mely a jég megolvadásánál beáll. A 0° -ú jég tudvalevőleg ritkább, mint a 0° ú víz, azért úszik is a vízen, 1 köbdecimeter (= 1 liter = 1000 köbcentimeter) 0° -ú vízből midőn 0° -ú jéggé lesz, 1.0908 köbdecimeter (1090.8 köbcentimeter) jég keletkezik, tehát térfogata kerekszámokban, térfogatának $\frac{1}{11}$ -ed részével növekszik. (Ha a 0° -ú víz sűrűségét 1-nek vesszük, akkor a 0° -ú jég sűrűsége 0.91674). Megfordítva, midőn a 0° -ú jég 0° -ú vízzé megolvad, 1090.8 köbcentimeter jégből, 1000 köbcentimeter vizet nyerünk. Hogy mérjük meg azonban a calorimeter jegének esetenként bekövetkező részleges megolvadása által előidézett térfogat kissebbedést, az összehúzódás nagyságát? E célra szolgál épen a calorimeter függélyes, keskeny csővére ráerősített, vízszintes thermometercső; ez a mérő apparatusunk. Ezt a csövet, jól illő dugóval erősítjük be a keskeny cső torkolatába, a dugót oly mélyre lenyomva, hogy a torkolatból higanyt kiszorítsunk, mely a thermometercső üregébe benyomul s azt végig kitölti.

Ha most a calorimeter jegéből valami megolvad, s ennek megfelelő összehúzódás következik be, a higanyszál a thermometercsőben is befelé nyomul. A thermometercső milliméteres osztályzattal van ellátva egész hosszában, s egyszersmindenkorra meghatározzuk eleve, hogy 1 milliméter hosszának, mekkora térfogat felel meg a cső üreből, köbcentimeterben kifejezve. A melegméréseknél tehát csak azt kell megfigyelni, hogy hány milliméterrel ment vissza a higanyszál a thermometercsőben, s a leolvasott hosszértéket átszámítani térfogatra, köbcentiméterekre. Ilyen módon megtudjuk tehát, hogy a calorimeterben kifejlett meleg hány köbcentimetert olvasztott meg. Ismerve lévén 1 köbc. jég súlya, könnyű dolog a nyert térfogatos értéket átszámítani súlyra, tehát g ammokban kifejezni a megolvadt jég mennyiségét. Miután pedig az e célra tett meghatározásokból pontosan ismert, hogy 1 gr. 0° -ú jég megolvasztására, hány hőegység szükséges, könnyű átlátni, hogy egy szorzással megtudjuk a hőegységek számát, a melyek az illető kísérletben a calorimeter jegére hatást gyakoroltak, azaz megkapjuk hőegységekben kifejezve a meleg mennyiségét, mely a calorimeterben végrehajtott égési vagy egyéb folyamatban szabaddá vált.

Az alábbi táblában adom néhány ismertebb egyszerű és összetett test égési melegét:

| 1 kgr. | Égési termény | Fejlesztett meleg hőegységekben |
|--------------------------|--------------------------------|------------------------------------|
| Hydrogén | Víz | 34000 |
| Szén | Széndioxyd (Szénsav) | 8080 |
| (Szén | Szénoxyd | 2383) |
| Phosphor | Phosphorpentoxyd | 5747 |
| Kén | Kéndioxyd | 2307 |
| Vas | Vasoxyd | 1332 |
| Zink | Zinkoxyd | 1301 |
| Réz | Rézoxyd | 644 |
| Ólom | Ólomoxyd | 244 |
| Higany | Higanyoxyd | 153 |
| Ezüst | Ezüstoxyd | 27 |
| Szénoxyd | Széndioxyd és víz | 2442 |
| Szőlőcukor | " " " " | 3939 |
| Nádcukor | " " " " | 4173 |
| Keményítő | " " " " | 4479 |
| Methylalkohol (Faszesz) | " " " " | 5307 |
| Aethylalkohol (Borszesz) | " " " " | 7183 |
| Aether | " " " " | 9027 |
| Palmitinsav | " " " " | 9316 |
| Stearinsav | " " " " | 9716 |
| Terpentinolaj | " " " " | 10852 |
| Aethyléngáz | " " " " | 11958 |
| Mocsárlég | " " " " | 13063 |

Az égésnél fejlődő meleg mennyisége, mint előbb említettem, az égő test természetétől függ s a különböző testeknél, mint e táblázatból is látható, nagyon különböző. Azonban egy és ugyanazon anyag is fejleszthet különböző mennyiségű meleget, ha azzal a tulajdonsággal bír, hogy az Oxygénnel különböző arányban egyesülhet. Jó példa erre a Phosphor és a Szén. Ha ezt a Phosphorpálczát kiveszem a vízből, és óvatosan megtörlöm, azt látjuk, hogy sűrű, fehér füst támad körülötte; ez a füst egy szilárd anyagtól ered, a Phosphornak az Oxygénnel képezett egy vegyétől, mely azonban különbözik attól, melyet az imént a Phosphornak meggyújtásánál nyertünk. Előállítható más úton tetszésszerű mennyiségben; a Phosphort meggyújtjuk egy nehezen olvadó üvegcsőben s lassanként, csak ép annyi levegőt engedünk hozzá, hogy ki ne aludjék. Ekkor megkapjuk ezt az anyagot Ha a calorimeterben tennők meg ezt a kísérletet, azt tapasztalnók, hogy a higanyszál a thermometeresőben jóval kevésbé huzódik befelé, mint az esetben, ha a Phosphorhoz kellő mennyiségű levegőt engedünk. Mind a két esetben egyesült a Phosphor az Oxygénnel, hanem különböző arányban. Az egyik esetben 2 atom Phosphor, 3 atom Oxygénnel ég el, a másodikban pedig 5-tel; azonban a míg az utóbbi vegyület, a melyet a Phosphor rendes elégésénél mindig kapunk, már nem bír több Oxygént fölvenni, azzal már telítve, benne a Phosphor teljesen elégve van, addig a 3 Oxygénatómos még meg is gyújtható, benne a Phosphor,

hogy úgy mondjuk, még nincs teljesen elégve, még 2 atom Oxygént föl tud venni, hogy az 5 Oxygén atomos vegyületté legyen. S ha a kísérletet a Calorimeterben úgy tudnók végrehajtani, hogy két egyforma súlyú Phosphordarabka között, az egyiket először teljesen elégetnök s kiszámítanók a fejlett meleg mennyiségét, aztán pedig a második darabkát égetnök el, azonban úgy, hogy először csak a három Oxygén atomot tartalmazó vegy, Phosphorossav keletkezzék belőle, följegyezvén itt is a nyert meleget, végre pedig a Phosphorossavat alakítanók át az ötös vegygyé, a Phosphorsavvá, s a most nyert meleg részletet hozzáadnók az előbbihez, az eredmény az lenne, hogy ez az összeg éppen egyenlő azzal az értékkel, a melyet legelőbb kaptunk, az első Phosphordarabka teljes elégetésénél Phosphorsavvá.

Szóval, ha egy test különböző égési terményeket adhat, ha különböző arányban egyesülhet az Oxygénnel, az égési meleg is különböző, de egy és ugyanazon égési termény mellett, mindég egy és ugyanazonos, változatlan. Ha valamely testet először az egyik, kevesebb Oxygént tartalmazó terménynyévé égetjük el, — ha, hogy úgy mondjuk, egy közbűlső állapotba helyezük, és aztán ezt a terményt alakítjuk át a legmagasabbban oxydált vegygyé — ha tehát a végállapotba visszük át — a két esetben fejlett meleg összege, egyenlő azzal, melyet kapunk, ha az illető anyagot mindárt közvetlenül, a legmagasabbban oxydált terményévé égetjük el, ha tehát egyenest a végállapotába helyezük. Rövid szavakban azt mondhatjuk tehát, hogy az égési meleg csak a kezdet és a végállapottól függ, ugyanazon anyag ugyanazon végállapota mellett mindig ugyanazonos és teljesen független, az illető anyag közbeeső állapotaitól.

1 kilogr. szén midőn Szénoxyddá ég el, mint a fönnebbi táblából látható 2383 hőegységet fejt;
a keletkezett Szénoxyd mennyisége pedig 2.333 kilogr.

Ugyancsak a táblából kivesszük, hogy 1 kilogr. Szénoxyd, midőn Szénsavvá elég: 2442 hőegységet ad; a nyert 2.333 kilogr. Szénoxyd tehát $2442 \times 2.333 = 5697$ hőegységet.

Összegezzük ezen két értéket:

1 kilogr. Szén, midőn Szénoxyddá elég, fejleszt . . 2383 hőegységet.
A képezett Szénoxyd pedig, midőn Szénsavvá ég el 5697 " "
Összesen . . 8080 hőegység.

Az összeg, mint a táblából látható, ugyanazonos a hő azon értékével, melyet nyerünk, ha 1 kilogr. szenet közvetlenül Szénsavvá égetünk el.

A Szénoxyd, a közéletben szén-gőznek nevezett, és gyilkos tulajdonságáról rossz hírben álló légnem, akkor képződik a szén égésénél, ha a szénhez kevés levegő fér. Úgy is ha kályháinkban nagyobb szénrakás jön

izzásba, a mikor az alsóbb rétegekben a szén még elegendő levegőt kap arra, hogy teljesen elégjen Szénsavvá, de ennek a Szénsavnak a levegőből fölmaradt Nitrogénnel együtt még át kell haladnia a fölötte levő és izzó szénrétegeken.

Az izzó szén megfosztja a vele érintkező Szénsavat Oxygénjének a felétől, megosztozik vele az Oxygénen, s mind a Szénsavból, mind a szénből most a veszedelmes Szénoxyd válik. Ha a szénrakás felett történetesen újból találkozik ép levegővel, és ha hőmérséke még akkora, hogy meggyúlhat, akkor el is ég az egész, élénk kék lánggal Szénsavvá. Különböleg pedig változatlanul kimegy a jól húzó kürtön s bajt nem okoz. A szelepes kályhacsövek veszélyes voltát innen könnyű belátni. Korai vagy véletlen elzárásuk, a mérges Szénoxydot a szobába tereli. Szénoxyd fejlődik a szénrel fűlő vasalókban is; innen van, és nem a munkától, a kipirúlással járó heves főfájás és egyéb kellemetlen tünet. E készülékben megmutathatom a Szénsav átalakítását Szénoxyddá. A nagy üveg meg van töltve Oxygénnel; elégetek benne egy jókora darab szenet, hogy lehetőleg sok Oxygént egyesítsek a szénrel Szénsavvá. Ha az üvegbe most egy égő gyertyát tartok, rögtön kialszik. Ha pedig mésvíz fölé öntök a tartalmából a mésvíz megzavarodik. E két tünet (reactió) jellemzi a Szénsavat. Most víz befolyasztása által lassankint behajtom a Szénsavat ebbe az izzó szénrel töltött hosszú csőbe, s a cső másik végén kijövő légnemet összegyűjtöm egy vízzel telt hengeres üvegben. Lássuk a tulajdonságait. A mint az égő gyertyával érintem, meggyúl s kék lánggal ég. Mésvizet nem zavar meg. Ez a Szénoxyd. Az elégésnél Szénsav lesz belőle; onnan van, hogy a mésvíz, melyet most a Szénoxyd égési termékével megtelt üvegbe öntök, erősen megzavarodik.

Ha a meleg mennyisége, melyet valamely égő test ugyanazon végtermény mellett ad, mindig egyenlő nagy is, akár gyorsan, akár lassan égjen is el, egészen másként áll a dolog az égés hőmérsékével, a hő fokával, a melyre az égő test és legközelebbi környezete az égésnél emelkedik. A hőmérsék, mely az égésnél uralkodik, már lényegesen függ az égés tartamától. Nagyon természetes, hogy az égés által előidézett hőmérsék — ugyanazon test, ugyanazon végtermény és egyenlő környezet mellett — annál magasabb kell hogy legyen, mennél gyorsabban, mennél rövidebb idő alatt ég el a test, és annál alacsonyabb, mennél hosszabb időre nyúlik az égése. Mert az első esetben az égés által fejlesztett meleg, rövidebb idő alatt lép hatásba, rohamosabban, ugyanazon időben nagyobb mennyiségben, mint az esetben, ha a test lassan ég. Az égés terményei, a környezet tehát magasabb hőfokot érnek el, mint ha az égés melege hosszabb időre megoszlik.

Hogy mekkora hőfokot idéz elő valamely test az elégésénél, az első sorban tehát az égés erélyétől függ; másodszorban függ az égési melegtől,

mert mennél jelentékenyebb ez, annál magasabb lesz — egyébként ugyanazon körülmények között, — az égés hőmérséke. Harmadik sorban pedig függ az égésnél szereplő és az égésnél keletkező anyagoktól. Az égési termények (Szénsav, vízgőz) és az égésnél szereplő anyagok (levegő) azok, amelyeknek létrejötténél, amelyeknek hatása által a meleg fejlődik. A fejlődő meleg tehát ezekben székel, ezeknek a hőmérsékét emeli és annál magasabb hőfokra hevíti, mennél kevesebb meleg kell ahhoz, hogy ezen anyagok hőmérséke 1 fokkal emelkedjék. Függ tehát az égés hőmérséke ezen anyagok fajmelegétől; mert ekként nevezzük a különböző testekre vonatkozólag a meleg azon mennyiségét, mely egyenlő súlymennyiségeknek belőlük az eredetnél 1 Celsius fokkal magasabb hőmérsékét kölcsönözz.

Negyedik sorban függ az égés hőmérséke a környezettől. Minél szűkebb ez, és mennél rosszabb hővezető anyagokból készült, annál magasabbra fog emelkedni a hőfok az égés színhelyén, mert annál több meleg marad együtt, annál kevesebb vész el belőle, elvezetés és kisugárzás folytán.

Nagy különbségnek kell tehát az eredményezett hőfokban előállnia, ha valamely test a levegőben és másrésről ha Oxigénben ég. Levegőben való elégeése alkalmával ugyanazon időben kevesebb Oxigén fér hozzá, mint a midőn tiszta Oxigénben ég. Az égés ennek folytán kevésbé erőyes. A levegőben égésekor, az égés melege az égési terményeken kívül, még az Oxigénhez társult, négy annyi Nitrogénre is oszlik, s ez oknál fogva is alacsonyabb kell hogy legyen a hőfok, mint az Oxigénben égésénél, a midőn az égési meleg csak az égés terményei által vétetik igénybe.

E különbséget az égés hőfokában igen könnyű láthatóvá tenni. Hydrogént gyűjtök meg, mely a platinafémből képezett kúp nyílásán a levegőbe ömlik s alig világító, kékes lángjába egy közönséges kötöttű végét tartom. Megizzik, kissé sziporkázik is, de jelentéktelenül s meg sem olvad. Most egy vastag platinadrótot tartok a lángba; ez is izzó lesz, de egyéb változás nem látható rajta. Jóval élénkebb lesz a Hydrogén hatása, ha most úgy égetem el, hogy e kettős cső végén hagyom kiömleni s a belső csövön levegőt szorítok a lángjába. Mindamellett alig hasonlítható a hatása ahhoz, a melyet elérek, ha levegő helyett tiszta Oxigénnel keverem meg kiömlése pontján. A kötöttű vége most azonnal nagy gömbbé olvad meg s aczélport tartalmazó tűzműtest elégeéséhez hasonló tűnemény következik be, száz meg száz apró, ragyogó tüzes csillag röppen szét minden irányban, s alig másfél percze, már elégett a kötöttű.

A vastag platinadrót e lángban fehéren megizzik, megolvad, s ime, kis borsónagyságú gömb keletkezett a végén.

Kis taplódarabot csavarok egy aczélórárugó végére, meggyűjtöm s levegővel töltött palaczkba helyezem. A tapló elizzik s vége szakad az égésnek. Ellátom egy friss darabkával, meggyűjtöm s az Oxigénnel telt

palaczkba teszem. A tapló elég, de ime, az aczélrugó gyúl meg s fényes szikrákat szórva, az Oxygénnel egyesül.

Erős drótra erősített vaskanálban ként olvasztok meg s melegítem, míg meggyúl. A levegős lombikban csendesen ég, de milyen fényt áraszt most, midőn az Oxygént tartó edénybe merítem.

A Phosphor erélyes égését láttuk az imént; hasonlitsuk most össze, azon tüneménynyel, mely Oxygénben égésekor beáll. A szem ki nem bírja e mesés erejű fényt; kápráztató világosságban fürdik a terem; az éjszaka megcsalja a napot.

(Pihentessük meg kissé érzékeinket egy rövidke elmélkedéssel. Kisértsük meg a látott tüneményeknek legalább egyikére nézt, az égés hőmérséke nagyságáról magunknak számot adni. Legegyszerűbb lesz feladatunk, ha a Hydrogén égését választjuk számíthatásunk tárgyául.

A Hydrogén levegőben ég; az égésnél tehát az égést előidéző Oxygének kivül, kísérője, a Nitrogén is jelen van. Az égési termék: vízgőz. 1 kilogr. Hydrogén, mint az égési melegről szóló táblán látjuk: 34000 hőegységet fejleszt, de csak az esetben, ha a képződött vízgőz 0°-ú vízzé lehűttetik; ha az égési meleget 100°-ú vízgőzre számítjuk, az csak 28600 hőegységet tesz. Midőn 1 kilogr. Hydrogén elég, 8 kilogr. Oxygénnel egyesül és 9 kilogr. vízgőz keletkezik. Hogy az eléggő 1 kilogr. Hydrogén 8 kilogr. Oxygént kaphasson, 34.78 kgr. levegővel kell hogy érintkezésbe jőjön. Mert a levegő 100 súlyrészében 23 sr. Oxygénre 77 sr. Nitrogén esik; 23 kilogr. Oxygén van 100 kgr. levegőben, 8 tehát 34.78-ban. A Hydrogén elégésénél szereplő Oxygénnel ennek folytán 34.78—8=26.78 kgr. Nitrogén kerül az égés színhelyére.

Az égési meleg, a 28,600 hőegység — ha eltekintünk minden, elvezetés és kisugárzás által bekövetkező hővesztéségtől, azaz ha a Hydrogén elégését egy ideális tökéletességű apparatusban gondoljuk végbemenőnek — az égésnél keletkező 9 kilogr. vízgőz és az égésnél jelenlevő 26.78 kgr. Nitrogén fölmelegítésére fordíttatik. A vízgőz fajmelege 0.4805, a Nitrogéné pedig 0.244. Azaz 1 kgr. vízgőz hőmérsékének 1 Celsius fokkal való fölebb emelésére kell 0.4805 hőegység; a Nitrogén 1 kgr.-jára pedig 0.244 hőegység. Miután a Hydrogén elégésénél 9 kgr. vízgőz keletkezik, ezen 9 kgr. hőmérsékének 1 fokkal való emelésére 9×0.4805 hőegység szükséges. Hasonlóképen a Nitrogénre nézt 26.78×0.244 hőegység. Világos, hogy a hányszor ezen két szorzat összege az égési melegben 28600 hőegységben foglaltatik, annyi Celsius fokkal kell az elegynek fölhevülnie. A Hydrogének levegőben elégésénél uralkodó hőmérsék ennek folytán:

$$\frac{28600}{9 \times 0.4805 + 26.78 \times 0.244} = 2633.5 \text{ C. hők.}$$

Ha pedig a Hydrogén Oxygénben ég el, akkor az összes meleg csupán a képződő vízgőz fölhevítésére használtatik föl; az égésnél előálló maximalis hők tehát:

$$\frac{28600}{9 \times 0.4805} = 6613.5 \text{ }^\circ\text{C.}$$

A különbség a két esetben tehát közel 4000°C.

Igen természetes, hogy sem az egyik, sem a másik „elméleti“ hőfokot a praxisban nem érhetjük el, a mennyiben a legtökéletesebb apparatusban, kemenczében sem zárhatjuk ki, hogy az égési melegből elvezetés és sugárzás által jelentékeny mennyiség el ne vesszen. Lehetséges azonban ezen veszteséget egy bizonyos fokig helyrehozni és az elméleti hőfokot jobban megközelíteni az által, hogy a légneveket elégésük előtt lehető magas fokra fölhevítjük. Az újabb szerkezetű olvasztó kemenczékben ezt meg is teszik, a mennyiben nem közönséges hőmérsékű, hanem több száz fokkal bíró levegőt hajtanak be a tüzelő helyre.)

A leghevesebben folyó égést is meg lehet szüntetni, ha az égő testtől megvonjuk a levegőt, illetve az Oxygént, vagy pedig ha gyúlási hőfoka alá lehűtjük. Mérsékelhetjük a tüzet kályháinkban a kályha ajtó bezárásával, sőt teljesen be is szüntethetjük; de hasonló eredményt érhetünk el azáltal is, ha az ajtót egészen kinyitjuk. A kályha léghezama folytán betóduló fölös hideg levegő ez esetben erősen lehűti az égő fát s heves égésében gátolja, sőt ha a tűz nem volt nagy, az ilyenkor gyakran ki is alszik. Az égésnek leghevesebben akkor kell végbemennie, ha éppen annyi levegő fér a testhez, a mennyi elégéséhez okvetlenül szükséges. Kemenczénk szükséges léghezama folytán azonban a levegő Oxygénjének egy része kikerüli az érintkezést az égő fával vagy szénnel, s a Nitrogénnel és az égési terményekkel együtt eltávozik a kürtön, mielőtt felhasználtnék. A fának, a szénnek teljes elégetéséhez azért több levegő kell, mint a mennyivel el lehetne azt égetni, ha egész mennyiségét hatásba tudnók hozni. A praxis megmutatta, hogy jó szerkezetű kemenczékben, a közönséges tüzelő anyagok teljes kihasználására éppen kétannyi levegő kell, mint a mennyi elméletileg e célra megkívántatnék. Ha ennél kevesebb levegőt engedünk be, a tüzelő anyag nem ég el teljesen, ha pedig többet, akkor a tűz hőfokát lenyomjuk, és jóval jelentékenyebb mennyiségű meleget veszítünk a túlságos léghezama folytán, mint különben.

Tüzeseteknél az égés elnyomására vizet fecskendeznek az égő gerendákra. A víz egyrésztől az által hat, hogy azon helyeken, a hol a fán végig folyik, megakadályozza annak a levegővel való érintkezését, másrésztől és jelentékenyebb mérvben az által, hogy elvonván a meleget, le szállítja a fát gyúlási hőmérséke alá, a gyorsan párologó vízgőz pedig mintegy védőburokkal látja el, meggátolván nagyfokban a levegő hozzáférhetőségét. Újabb időben a tűzoltásnál az úgynevezett „Extincteurök“ és kézi „tűzgránátok“ is használtatnak. Az extincteurök erős pléhből készült edények, melyek vízzel vagy valamely só oldatával (Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlornatrium) vannak megtöltve és oly szerkezettel bírnak, hogy a bennök levő folyadék a szükség pillanatában, mint egy tűzi fecskendőből, erős sugárban kilövelhető. A folyadék kihajtását az edény-

ben rögtönösen fejlesztett Szénsav idézi elő, mely rendszerint Kénsav behatása által Kettedszénsavasnatronra lesz nyerve. A Kettedszénsavasnatrumban álló kénsavas üveg, a készülék használatakor, egy a készülék tezején alkalmazott rugós gomb hirtelen lenyomása vagy beütése által eltöretik, mire a szétfolyó Kénsav szinte explosiószerű Szénsavfejlődést idéz elő, úgy hogy a készülék vize nagy erővel löketik ki a kibocsátó csövön. A tűz kiütésekor, vagy kisebb mérvű tüzesetekben, különösen boltokban, rakodókban stb. ilyen készülékeknek a tűz terjedésének meggátlására sokszor igen jó hasznát vehetni. Sok szédelgést úznek azonban velük és hatásukat rendszerint sokkal többre becsülik, mint a mennyit valósággal érnek. Csaknem egészen a szédelgés körébe tartoznak a „tűzgránátok”. Ezek 1 liternyi és kisebb ürtartalmú, hangzatos felirattal ellátott, többnyire színes üvegből készített gömb vagy behorpasztott kulacs alakú, folyadékkal töltött edények. Kézi gránátok gyanánt dobandók a tűzbe, a melyet elfojtani tartoznak, ha éppen a kedve tartja. Hatásuk jóformán nincs, de annál tisztességesebb az áruk.

Ha izzó parázst vaskalánba teszünk, azt tapasztaljuk, hogy az, noha bővében van a levegőnek, mégis gyorsan kialszik, míg másrésztől sokszor még reggel is kaphatunk a kályhában az esteli tűzből eredő izzó parázst, hamu takarója alatt. Itt a hő elvezetése játszik szerepet. A fémek a legjobb vezetői a hőnek, a hamu ellenben a legrosszabbak közé tartozik. A vaskalánba tett parázs közli melegét fémalzatával, mely azt gyorsan fölveszi, s a parázs gyúlási hőfoka alá hül le, míg a hamu védő burkot képez körülé, mely összetartja a meleget, úgy hogy a parázs ha levegőre jön, újból tűzre lobban. Nagy felületű fémtárgyakkal, így például finom sodronyokból készült sűrű szitával, hálóval, hevesen égő tüzet is ki lehet oltani. Itt egy ilyen fémszitával lenyomom a magas hőmérsékű gázlángot; a szita lyukain a láng nem csap át, csak alatta ég tovább, pedig a szitán átmenő lég gyúlékony, Ha egy égő gyufával, vagy gyújtószállal közeledem a szita fölé, egy bizonyos magasságban a szita fölött lángra lobbanthatom. Most lezárom a gázcsapot s mire a láng kialudt, pár centiméternyire a lámpa nyílása fölé tartom a szitát; most pedig megnyitom ismét a csapot s a gyújtószálat a szita fölébe tartom. A gáz meggyúl, de lángja nem csap át, a szitán keresztül a lámpa nyílásához, csak a szita fölött ég. Sőt jó magasra emelhetem el a lámpától a szitát s vele együtt a lángot, a szita alatt az égésnek nyoma sincs. A mint azonban ferde állásba hozom a szitát, lecsúsztathatom a lángot a lámpa szájához, hol az most nyugodtan tovább ég, míg az ismét vízszintes állásba helyezett szita fölött, addig, míg meg nem gyújtom, az átömlő gáz elégés nélkül elillan.

Ezen experimentum adja meg nekünk a kulcsot Davy bányalámpájának hatásához. A robbanó bányalég által okozott rémületes katastróphák, melyekről időről-időre borzadva veszünk hírt a lapokban, a múltban arány-

lag sokkal gyakrabban ismétlődtek, mint napjainkban. A figyelmes kutatás a bányalég képződésének, kiömlése okainak, időszakainak és más körülményeknek fölismerésére nézt, a bányaművelésre vonatkozó sok fontos felvilágosítást eredményezett, melynek észszerű felhasználása, kapcsolatban a bányaművelés rationalisabb eljárásaival (szellőzés, friss lég behajtása stb.) tetemesen csökkenti a szerencsétlenségek számát. A múltban az első, hathatós védőeszközzel Davy látta el a bányászt. Kezébe adott egy lámpát, mely a robbanó lég jelenlétére figyelmeztet; mely világított munkájához, s a melynek fényéért nem kellett életével adóznia, mert lángja a robbanó légre nézve hideg volt, nem gyújtott. Egy ilyen bányalámpa ég most előttünk. Az olajtartó fölötti üveggömbből szerény, de a bányász sötétséghez szokott szemének elegendő fényt sugároz minden irányban; égési terményei a gömbre erősített, magas kúpos rész tetején ömlenek ki, az égéshez szükséges levegőt a kúp alsóbb részein át kapja. E kúp a lámpa fölötté fontos alkatrésze. Finom rézdrótból szőtt háló borítja köröskörül, a levegő csak ezen hatolhat a lánghoz, az égési termények csak rajta keresztül ömölhetnek a levegőbe.

A lámpa működése a robbanó légben mindnyájunk előtt világos. A levegővel kevert, gyúlékony bányalég behatolva a lánghoz, elgyúl s a lámpa bensejében kicsi robbanásokat idéz elő, meglehet hogy el is öltja a kicsi méceses lángját, de a robbanó lég lángja nem csaphat át a finom fémszítán, az lehűti s a lámpa körül levő bányalég nem gyúlhat, nem robbanhat el.

Robbanó léget készítek e nagy üveghengerben, Aethert öntve belé, mely gyorsan elpárolog s a levegővel keverődik. A hengerbe állítom a biztonsági lámpát. Im, egy-kétszer nagyobb lobbot vet, aztán, halk pukkánnással kialszik. Kiveszem a lámpát s gyertyával megyek az utánzott veszedelmes bányába. Erős zörejjel csap ki belőle egykét méternyi hatalmas lángoszlop, s szerencse, hogy a bányánk nyílt s nem vetheti ezerfelé.

A biztonsági lámpa veszélytelen lobbanása megint a bányászt, hogy a halálhozó légből meneküljön. Hány ezerszer adta meg már a lámpa a jelt, hány ezer életet óvott meg a megsemmisüléstől!

Lehetne-e valaki oly kislelkű, hogy a sok hasonló közzül kiragadott ezen egy tény is, ne bírja az experimentalis - természettudomány iránti tiszteletre!

(Az I. Kész második felét a jövő füzetben.)