

A) EREDETI KÖZLEMÉNYEK.

I. Közlemények a kolozsvári tud. egyetem vegytani intézetéből.

40. Fabinyi Rudolf. A bácstoroki mészkő.

1888 tavaszán a Maetz Frigyes építész úr tulajdonát képező, Kolozsvár közelében fekvő bácstoroki kőbányában fejtett mészkövek vegyi vizsgálatára kérttem föl. A bácstoroki mészkőrétegek Dr. Koch Antal egyetemi tanár úr meghatározása szerint a tertiär systema közép eocän, vagy úgynevezett párisi emeletébe tartoznak, és így ezen mészkő geológiai korára nézve megfelel Páris és vidéke — az úgynevezett párisi medence — „Calcaire grossier“ nevű képződményének. Hasonló körülmények között fordul elő, hasadékos palás, meszes agyag és táblás-palás márgarétegekkel váltakozva, mint a párisi, mely régóta híres építőkö.

A bácstoroki mészkő a bányából kivéve lágy, könnyen alakítható, a levegőn idővel megkeményedik. A míg azonban a párisi csaknem fele részben kővült csigák és kagylók törmelékéből, vagy pedig apró foraminifera héjából, különösen miliolitekből áll, addig a bácstorokit több mint fele részben ostracoda (kagylórakok) apró, gömbölyded héjacska képezik, melyek kisebb-nagyobb belső üregecskéket zárnak körül. A közöket az Ostrakodák között tömör mésznek cementje tölti ki.

A bácstoroki rétegek tüzetesebb geológiai viszonyainak megismerésére Koch tanár úrnak sajtó alatt levő nagy tanulmányára utalván, azon eredmények leírására szorítkozom, a melyekre a vegyi vizsgálat folyamán akadtam.

A vegyi vizsgálatra beküldött mészkő két különböző, a lő és felső-padnak elnevezett s egymástól 65 cm. márgaréteg által elválasztott rétegből fejtetett ki. Külön-külön vizsgáltatott meg mind a két pad köve. A 20 ctm. oldalhosszával bíró, szabályos köbalakra faragott kövek, a koczka egyik tengelyének irányában meghasítottván, fele részben dió nagyságú darabokra törtettek, s tíz-tíz ilyen, a koczka belső és külső ré-

szeiből összeválogatott darab, az analysis céljából finom porrá törtetett. A fajsúly meghatározására, a porrá őrlés alkalmával kiszitált egyforma, finom derczés szemű kőanyag használtott fel.

A minőleges elemzés kiderítette, hogy 10%-os sósavban a kövek csekély maradék kivételével, tömeges szénsavfejlődés közben feloldódnak, az oldat túlnyomóan Chlorcalciumot tartalmaz, mellette kevés Magnesium, Vas és nyomokban Strontiumsó van jelen, továbbá csekély Kovasav és Kénsavassó. A Sósavban nem oldható maradék kevés szerves anyag mellett főrészt Kovasav és Vasoxydból (Aluminiumoxyd nyomokkal) Calcium- és csekély Magnesiumoxydból áll.

Elemzési adatok.

I. Alsó pad.

I. Nedvesség.	gramm	%	közép %
a) 13.2083 gr. kő 110° C.-nál súlyából veszített	0.0438	H ₂ O—0.33	} 0.32
b) 2.0913 gr. kő 110° C.-nál súlyából veszített	0.0065	H ₂ O—0.31	

2. Fajsúly.

A)

Piknometer a kővel . . 33.5418 gr.

„ magában . 22.4960 „

Derczés kőpor 11.0458 gr.

18° C.-nál piknométer vízzel és kővel 80.9915 gr.

a) 18° C.-nál piknométer vízzel és a kővel 74.1270 gr.

b) 18° C.-nál piknométer vízzel és a kővel 74.1343 gr.

Innen a víz súlya a) . . 51.6310 gr.

b) . . 51.6383 gr.

s a kő fajsúlya

	fajsúly	közép érték
a) 2.6417	} 2.6394	
b) 2.6371		

B)

A fajsúly meghatározása a derczés kőpor iszapolása, azaz a vízben le-

begő finom por eltávolítása után ismételtetett.

Piknométer a kővel . 27.2082 gr.
 „ üresen . . 22.4960 gr.

Az iszapolt kőpor súlya 4.7122 gr.
 18° C.-nál piknométer vízzel és a kővel 77.0558 gr.
 18° C.-nál piknométer vízzel és a kővel 77.0250 gr.

a második mérés 24 óra múlva történt egy piczi légbuborék kibocsátása után, mely a dugó alatt mutatkozott.

Piknométer vízzel 74.1343 gr.
 A víz súlya 51.6383 gr.

s a kő fajsúlya

a) 2.6315	} 2.6420
b) 2.6525	

3. 10%-os sósavban oldhatlan rész:

gramm	%	Köz. %
-------	---	--------

a) 3.1000 gr. kőből visszamaradt 0.0810
 b) 3.3817 " " " 0.0870
 c) 30.0100 " " " 0.7945

2,61	} 2.62
2.60	
2.65	

4. A sósavban oldható rész mennyisége e szerint . . .

97.38

A Sósavban oldható részben:

5. Kovasav:

2.3734 gr. szárított kőpor sósavas oldata a Kovasav meghatározhatása céljából szárazra pároltatott be és Sósavban megnedvesítés után forró vízben oldatott, a Kovasav mennyisége volt

0.0043 0.181

6. Vasoxyd (Alum-Oxyd nyomokkal.)

A kovasavról leszűrt oldatból pár csepp Salétromsavval élenyítés után, Salmiak és Ammoniak hozzáadására kicsapódott a Vasoxyd-hidrát, mely Sósavban újból feloldatván, még egyszer csapatott le s az az alkalommal nyert szü-

	gramm	%	Közép %
redék, az első lecsapásnál nyerttel egyesített. A Vascsapadék tiszta rozsdaszínű volt és Aluminiumoxydból alig kimutatható nyomokat tartalmazott csak. Kiszáritása után mennyisége	0.0015	0.063	
7. Calciumoxyd.			
a) A Vasoxydhydrátról leszűrt folyadék két egyenlő részre osztván, feléből Oxalsavascalcium alakjában választatott ki a mész; a csapadék újból felóldatott s ismét leválasztatott, végre kiüztetván, Calciumoxyd alakjában méretett le. Mennyisége 0.6405 gr., ennek kétszerese	1.2896	53.95	} 53.92
b) 6.4817 gr. friss száraz anyag összes mennyiségéből a Kovasav és Vasoxid eltávolítása után hasonló eljárással nyert Calciumoxyd	3.4924	53.88	
8. Magnesiumoxyd.			
A 7. a) alatti szüredékből leválasztott magnesia pyrophosphorsavas Magnesia alakjában mért 0,0200 gr.-ot, ebben a MgO: 0.0072 gr. a kétszeres mennyiség pedig . .	0.0144	0.61	
9. Kénsav.			
6.0020 gr. eredeti kőpor Sósavban oldatván, a maradék eltávolítása és az oldatból a Kovasav leválasztása után Chlórbarium oldattal elegyített. A nyert Kénsavasbaryum mennyisége. . . .	0.0216	0.12	
		SO ₃	
10. Szénsav.			
a) 3.6774 gr. szárított kőporból Kolbe-Fresenius eljárásával nyert szénsav	1.5658	42.58	} 42.60
b) 4.0208 gr. szárított kőporból	1.7078	42.61	
Megjegyzem ezen adatokhoz, hogy azon esetben, a hol a légszáraz —			

különben üvegdugós edényben tartott — kőporból mértem le az elemzéshez, az eredmény a szárított anyagra lön étszámítva.

A Sósavban oldhatlan rész.

	gramm	%	középért.
1. Izzítási súlyvesztesség: Víz és szerves anyag.			
0.7962 gr. 100 ^o -nál szárított maradék súlyvesztése az izzításnál	0.0734		9.22
2. Szerves anyag.			
0.5435 gr. száraz anyag a szerves elemzés eljárása szerint Oxygén-áramban égettetvén, 0.0575 gr. CO ₂ -at adott, ebben 1.0157 gr. C. foglaltatik, honnan a szén % mennyisége az oldhatlan részben			2.88
a szokásos számítás alapján 2.88% szénnek megfelel szerves anyag aproximative			4.96
Az izzítási összes súlyvesztességből 9.22 %-ból levonva a szerves anyag százalékát 4.96 a Hydrátvíz mennyisége			4.26
3. Tűzálló alkatrészek.			
a) 0.4141 gr. száraz anyag Szénsavasnatronkálival lön föltárva, a midőn a szokásos eljárás alkalmazásával találtatott:			
Kovasav	0.2516		60.76
b) 0.7228 gr. föltárt anyagból, a Kovasav eltávolítása után a szokásos eljárások útján: Vasoxyd (Alum.-oxyd nyomokkal)			
Calciumoxyd	0.2071		28.65
	0.0085		1.17
Magnesiumoxyd — Pyrophosphor-savas Magnezia 0.0018 gr., ebben van 0.00064 gr. MgO . . .	0.00064		0.08

II. Felső pad.

	gramm	%	Közéért.
1. Nedvesség.			
5.2635 gr. kőpor súlyveszt. 110° C.-nál	0.0360	0.68	
2. Fajsúly.			
Piknométer a kővel . 27.9147 gr.			
„ üresen . . 22.4960 „			
Izapolt derczés kőpor 5.4187 gr.			
18° C.-nál piknométer vízzel és kő- vel	77.4887 gr.		
A piknométerben foglalt víz sú- lya	51.6383 gr.	Fajsúly	
A kő fajsúlya		2.625	
3. 10%-os Sósavban nem old- ható rész.			
30.0129 gr. nem szárított kőpor- ból oldatlanul fölmaradt 0.5969 gr., ennek megfelel 1.99%; át- számítva a száraz anyagra . . .		%	2.00
4. A Sósavban oldható rész mennyisége.		98.00	
<i>A Sósavban oldható részben.</i>			
Az 1. alatt vázolt eljárások ismét- lésével találtatott:			
5. Kovasav.			
3.0404 gr. szárít. anyagból SiO ₂ . .	0.0039	0.13	
6. Vasoxyd.			
3.0404 gr. szárít. anyagból Fe ₂ O ₃ (Al ₂ O ₃ nyom.)	0.0026	0.08	
7. Calciumoxyd.			
2.0008 gr. nem szárított porból 1.0710 gr. CaO. ennek megfe- lel 53.53%, s a száraz porban		53.91	
8. Magnesiumoxyd.			
3.0404 gr. száraz porból 0.0441 gr. Mg ₂ P ₂ O ₇ , melyben van MgO	0.0159	0.52	
9. Kénsav.			
6.0026 gr. anyagból nyert Ba SO ₄	0.0199	0.11	
		SO ₃	
10. Szénsav.			
a) 3.0404 gr. száraz porból CO ₂ .	1.3082	43.03	} 42.98
b) 2.4431 „ „ „ „ .	1.0486	42.92	

A Sósavban oldhatlan rész.

Csupán a szén mennyisége határoz-	gramm	%
tatott meg.		
0.2160 gr. száraz maradékból Oxy-		
génáramban nyert CO ₂ mennyi-		
isége 0.0255 gr., ebben van szén	0.0070 gr.	3.24
3.24 szénnek megfelel approxima-		
tive szarves anyag		5.58

Az eredmények összegezése.

	I.	II.
	Alsó pad	Felső pad
Fajsúly 15° C-nál.	2.6394	2.6250
Nedvesség 110° C-nál eltávozó .	0.32%	0.65%

A 100° C-nál kiszárított kövekben:

10 ⁰ / ₀ -os Sósavban oldható rész, összesen	I. 97.49% és II. 97.73%	}	Kovasav	SiO ₂	0.18 %	0.13 %
			Vasoxyd	Fe ₂ O ₃	0.06 "	0.08 "
			Calciumoxyd	CaO	53.92 "	53.91 "
			Magnesiumoxyd	MgO	0.61 "	0.52 "
			Kéntrioxyd	SO ₃	0.12 "	0.11 "
			Széndioxyd	CO ₂	42.60 "	42.98 "
			Aluminiumoxyd	Al ₂ O ₃	nyom.	nyom.
			Strontiumoxyd	SrO	"	"

*)

10 ⁰ / ₀ -os Sósavban nem oldható rész, összesen:	I. 2.62% II. 2.00%	}	Szerves anyag	0.13 %	0.11 %	
			Hydrátvíz, izzó hőben kihajtható	0.11 "		
			Kovasav	SiO ₂	1.60 "	
			Vasoxyd	Fe ₂ O ₃	0.75 "	1.89 "
			Calciumoxyd	CaO	0.03 "	
			Magnesiumoxyd	MgO	nyom.	
			Alumin. oxyd	Al ₂ O ₃	"	
<hr/>						
100.11 99.73						

A báctoroki mészkövek vegyi alkata.

100 rész 110° C-nál szárított kőben:

10 ⁰ / ₀ -OS Sósavban oldható	}	Szénsavas mész	CaCO ₃	96.13	96.11
		Szénsavas magnésia	MgCO ₃	0.59	1.09
		Magnesiumsilikát	Mg ₂ SiO ₄	0.42	—
		Kénsavas mész	CaSO ₄	0.20	0.19

*) Átszámítva az oldhatlan rész 2.62%-ára I-nél és 2.00%-ra II-nél.

10%-os Sósavban:	nem oldható	{	Vasoxyd	Fe_2O_3	0.06	0.08
			Kovasav	SiO_2	—.—	0.13
	oldható	{	Aluminiumsilikát	nyom.	nyom.
			Kénsavastrontium	SrSO_4	"	"
	nem oldható	{	Szerves anyag		0.13	0.11
			Kovasav, Vas-, Calcium-, Magnesiumoxyd és Hydrátvíz		2.49	1.80
					100.02	99.60

Megjegyzések.

A fönnebbi eredmények egybehasonlításából kitünik, hogy a két pad mészköve igen közel ugyanazonos összetételű, különbség a kettő között főleg a Sósavban nem oldható anyag viszonyos mennyiségében van. E különbség, mely 0.62%-ot tesz, — a mennyiben az alsó pad kövéből 2.62%, a felsőből pedig csak 2.00% a nem oldható — alkalmasint azon körülményre vezethető vissza, hogy a felső pad, a nedvesség és levegő behatásának erősebben lévén kitéve, Silikátjainak nagyobb része bontatott el, Sósavban oldható anyagokat adva. A felső pad kövének nedvességtartalma valóban több, mint kétakkora 0.68%, mint az alsó padé 0.32%; fajsúlya is valamivel kisebb 2,6250, mint az alsó padé 2.6394.

A levegő és nedvesség behatása alatt lassankint elmálló felső kőből a bezárt szerves anyag egyrésze is elvonattatott szénje lassanként Szénsavvá élelyülvén. A felső kőben tényleg valamivel kisebb a szervesanyagok mennyisége. 0.111%, mint az alsó pad kövében 0.13%. Az alsó réteg általában tömörebb s az építés céljaira is sokkal alkalmasabb, mint a felső réteg. Mind a két réteg mészköve különben messzire fölötte áll a párisi medence durvamészkövének, melynek szénsavas mésztartalma csak 88.16%, tehát 8%-kal csekélyebb a bácstoroki kövékénel. A párisi kőben igen jelentékeny továbbá a vastartalom, mely 0.91%-ot (FeO) tesz ki. Egybehasonlíthatás kedvéért adom még az alábbi táblázatot.

A 110° C.-nál szárított bácstoroki kövek:

		Tartalmaz	Alsó padja	Felső padja	*)Montrougei és Vaugirardi „Calcaire Grossier.“
10%-os Sósavban oldható	{	Mészoxiddból (CaO)	53.92	53.91	49.43
		Szénsavból (CO ₂)	42.60	42.98	38.79
		Magnes oxydból (MgO)	0.61	0.52	0.02

*) Nicklés vizsgálata szeínt. (Laur. és Gerh. C. K. 1849. 447.)

	Tartalmaz	Alsó padja	Felső padja	Montrougei és Vaugirardi „Calcaire Grossier.“
10%-os Sósavban oldható	Vasoxydból (Fe_2O_3)	0.06	0.08	0.91 (FeO)
	Kéntrioxyd (SO_3)	0.12	0.11	—
	Kovasav (SiO_2)	0.18	0.13	—
	Strontium és Alum. oxyd	nyom.	nyom.	—
10%-os Sósavban nem oldható	Főleg quartz, Vasoxyd, Calcium- és csekély Magnes. silikát, szerves anyag és Hydrárvíz	2.62	2.00	9.89 (homok)
	Külön még nem határozott { Phosphorsav, Aluminiumoxyd, szerves anyagok, Alkáliák, Kén-sav és veszteség	—	—	0.96

B) IRODALMI SZEMLE.

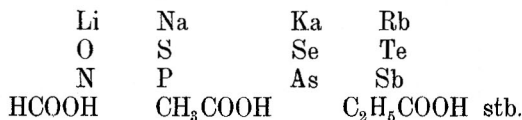
Anorganicus és Physikai vegytan.

Erdélyi Izidor. Adatok a Carbonatok constitutiojához.

(Tudori értekezés. Budapest, 1889. Légrády testv.)

Általánosán elterjedt, s hogy úgy mondjam, hagyományos felfogás szerint a Szénsav, bár az egyaljú s kétértékű homolog glycolsav-csoportnak első tagját képezi: mégis kétaljú kétértékű savnak tekintetik.

Ezen jelenség, hogy t. i. az egy csoportot, az egy homolog sort képező elemek vagy vegyületek első tagjai, a többitől különböző tulajdonságokat s magatartást mutatnak: koránt sincsen analogia nélkül. sőt ellenkezőleg, ennek számos példájával találkozunk, így pl. a következő csoportok, (melyeknek tagjai részint tulajdonságaiknál, részint leszármazásuknál fogva is együvé tartoznak),



minden hasonlóság és megegyezés mellett, feltűnően mutatják a szóban levő jelenséget és a felhozott példák utolsója, az egyaljú zsírsavcsoport, éppenséggel a mellett szólhatna, hogy a következő felsőbb homolog Oxyzsírsav-csoportnál, az első tagnak, a Szénsavnak eltérő magatartása (nevezetesen kétaljú természete) egy látszólag általánosabb jelenségnek csak egy speczialis esete.

Ámde minden mélyrehatóbb vizsgálódás nélkül is rá kell jutnunk azon lényeges különbségre, mely a fentebb elsorolt esetek s a szóban levő között fennáll. A míg amazoknál, az első tagoknak a többitől való eltérése inkább csak fokozati és (az elemeknél) a periodikus rendszerben való

helyzetük által magyarázható,¹⁾ addig azon különbség, melyet egyfelől a Szénsav, másfelől az Oxyzsírsavak magasabb tagjai közt vélték felállíthatni: lényegesen alkati, constitutióban fekvő.

Igaz ugyan, hogy a Szénsavnak bizonyos vegyületeiben magatartása, valamint a Savhydrátnak ($\text{CO}_{\text{OH}}^{\text{OH}}$) szimmetrikus constitutiója, melynél fogva a két (OH) csoport közti különbség nem mutatkozik oly határozottan, mint a homolog sor többi tagjainál, melyeknél az egyik, a CO-hoz kötött, Sav, a másik CH-hoz kötött pedig alkoholikus természetű, hogy tehát egynemely körülmény az általánosan elterjedt, fennemlített nézetet igazolni látszik, de mindezek nem eléggé kényszerítő okok arra nézve, hogy a Szénsavat, mely schematicus összetételében a többi (1 aljú) Oxyzsírsavakéval ($\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_3$) megegyezik, ezektől mesterségesen külön választjuk; a helyes eljárás inkább az leendő, ha egyfelől vizsgáljuk ezen eltérések mi bennváltat és okát, másfelől azt keressük, vajjon nem lehet-e a Szénsav, illetve vegyületeinél oly magatartást s oly reactionokat megállapítani, melyek ezen savnak kétértékű s egy basikus természetére vallanak s ez által a Glycolsav, tejsav stb.-hez való hozzátartozását tanúsítják.

Jelen munkám célja az volt, hogy ezen kérdés tisztázására a jelzett értelemben hozzájáruljak azáltal, hogy 1-ször megvizsgáljam, vajjon a szénsavhydrat 2 Hydroxyl csoportja, (ill. származékai) magatartásában mutat-e egyáltalában különbséget, s ha igen, 2-szor — a mennyire lehetséges — annak kimutatását megkísérteni, hogy e két (OH) csoportnak egyike, mely aztán a Carbonnyl (CO) szorosabb fűzésben volna felveendő, valóságban savként szerepel (COOH), míg a másik Hydroxylgyök inkább alkoholikus természetű volna.

Egyike a leghathatósb érveknek, mely a Szénsav kétaljú természetét bizonyítani látszik az, hogy jól jellegzett kétféle sókat, savanyú és neutralis Carbonatokat képez, melyeknek elseje kevésbé állandó az utóbbinál, úgy, hogy már a levegő nyomásának megszüntetése, a vacuum, elégséges arra, hogy pl. KHCO_3 oldat bomlásnak indíttassék, mely bomlás bizonyos körülmények közt (vacuumban ismételt bepárlásnál) addig halad, míg egy, úgy látszik állandóbb s K_2CO_3 . KHCO_3 összetételű test képződik.²⁾

Míg e savanyú szénsavsók basis hozzáadás által könnyen s gyorsan változnak át állandóbb neutralis sókká: — eddig a többi Oxyzsírsavak, mint glycolsav, tejsav éppen 1 aeq. basissal képeznek állandó sókat, a melyekben a még szabadon levő (alkoholikus) hydroxyl H ének fém általi tökéletes helyettesítése nehezen, s csak energikus behatás által (fémi K vagy Na-al) eszközölhető, s az így keletkezett vegyületek, — ellenkezőleg a szénsavéihez — igenis könnyen, már a víz behatása folytán is bomlanak.

Ezen mindenestre feltűnő eltérést leginkább a Szénsavnak, mint határvegyületnek szimmetrikus constitutiója által, mely a két (OH) csoport-

¹⁾ A hangyasav eltérő viselkedése tudvalevőleg abban leli magyarázatát, hogy szerkezeténél fogva sav is, — de Aldehyd is.

²⁾ Minthogy idegen gázok — s így N és O — a KHCO_3 oldatban levő CO_2 -ra nem képesek nyomást gyakorolni: könnyen érthető, hogy a bicarbonat-oldat, már a levegőn való állás által is bomlás szenved, mely azonban a fejlődő CO_2 által gyakorolt nyomás folytán, mihamar megakad; — a fejlődő CO_2 -nak folytonos eltávolítása által, a bomlás egész a neutralis Carbonat képződéséig vihető. — H. Rose Pogg: Ann. XXXIV.

tot természetében és functioiban egyenlővé teszi, vélték megmagyarázhatni. — Kísértsük meg ezen tisztán formalis körülményre való tekintet nélkül, az oxyzsírsavak constitutiojának megfelelőleg, felvenni azt, hogy ezen vegyületben $\text{CO}_{\text{OH}}^{\text{OH}}$ csak egy (OH), és p. az, melyet a CO-val szorosabb kötésben kell gondolnunk, fog Savhydroxyliként szerepelhetni, míg a másik az alkoholikus (OH) csoportot képviseli; — ha mindazonáltal a Szénsav 2 egyértékű basist bír megkötni, ez korántsem bizonyítja annak 2 aljú természetét, mert ha a fenti képletből folyólag jogosítva vagyunk a 2-ik (OH) csoportot a tertiär alkoholokra jellegző C—OH-hoz analognk tekinteni: úgy annak gyenge savi tulajdonságain, tekintve a némikép hasonló szerkezetű Benzolalkohol (Phenol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ez iránybani magatartását, éppen nincs mit megütközni.

Vízoldatában (melyben a Szénsavhydrát $\text{CO}_{\text{OH}}^{\text{OH}}$ jelenléte vehető fel)¹⁾ aljakkali telítésnél 1 alju savképp viselkedik; valamint a glycolsav, tejsav, úgy a szénsavnál is, titrationál pontosan az egyik (OH) Hydrogenjének helyettesítése után állott be az indicatorul használt phenolphtalein megvörösödése, amint ezt a következő kísérlet mutatja:

A használt víz Szénsavtartalma (Pettenkofer szerint Ba (OH)₂-vel meghatározva) 0.092 gr. 100 c/c-ben, ebből 100 c/c közömbösítésre igényelt 22.8 c/c $\frac{1}{10}$ n. NaOH; tehát 1 c/c $\frac{1}{10}$ NaOH = 0.0023 gr. $\frac{0.0046}{2}$ CO₂. A megfordított eljárás, midőn t. i. pontosan készített $\frac{1}{10}$ mol. súlyú K₂CO₃ oldat 10 c/c-jét, minimalis mennyiségű Phenolphtaleinnel ellátva, $\frac{1}{10}$ n HCl-al titráltam, ugyancsak azt mutatta, hogy 10 c/c HCl hozzáadása után, a két (OK) egyikének helyettesítésével teljes elszíntelenedés állott be. (Utólag újra adva hozzá Phenolphtaleint, ismét gyenge színezés állott elő.)

Bárha ezen jelenségek is engednek némi következtetést aziránt, hogy a Szénsav két szabad, vagy H-ében substituált Hydroxylja nem egészen azonos magatartású, mindazonáltal nyomatékosabb érveket véltém eme nézet támogatására szükségeseknek.

Ezen czélból összehasonlító vizsgálat tárgyává tettem az Alkali Hydratok, Carbonatok és Bicarbonatoknak: a halogenek — főleg a Jód — iránti magatartását oly körülmények között, melyeknél energikusabb behatások s evvel járó bomlások lehetőleg kizárattak, miért is híg oldatokkal s szobahőmérséknél végeztem ez iránybani kísérleteimet. Ugy gondoltam, hogy annak kiderítéséhez, vajjon a neutralis Alkalicarbonatok 2 basisos gyöke functionell azonos-e vagy sem, az által fogok hozzájárulhatni, ha kimutatom vagy azt, hogy a két Kalium egyenlő könnyűséggel reagál, avagy, hogy ellenkezőleg az egyik erősebben tartatik vissza, ugy, hogy a behatás bizonyos intensitásaig csakis a másik, tehát lazábban kötött Kalium lép vegyhatályba. A reactio productumok közelebbi vizsgálatától egyelőre eltekinttem s csak arra szorítottam, hogy az említett Alkali-vegyületek azonos körülmények közti viselkedését összehasonlítólág megál-lapítsam.

Eleinte úgy gondoltam, hogy a Jódnak vegyhatályba lépett mennyiségét tán colorimetricé fogom meghatározhatni, ha az Alkali-oldatokhoz addig adok ismert töménységű Jódoldatot, míg az elszíntelenedés tart;

¹⁾ Berthelot Comptes rend. 68., 1035.

csakhamar meggyőződtem azonban ennek practicus kivihetetlenségéről, mert az elszíntelenedés eleinte gyors, utóbb oly lassan, (csak órák lefolytával) következik be, hogy a meghatározás a módjától még akkor is el kellene tekinteni, ha ez különben pontos eredményeket adna, a mi éppen nem áll, mivel — valószínűleg bizonyos O szegény Jódvegyületek képződése folytán — az óldat sárga színt ölt már akkor is, midőn a szabad Jódnak még nyomát sem lehet, CHCl_3 -ali kirázás által, észlelni.

Nem maradt más hátra, mint ismert mennyiségű Jódot adni a nevezett óldatokhoz s ennek kötetlenül maradt részét meghatározva: ebből annak reactioba lépett mennyiségét kiszámítani.

A Jódnak szokásos módon — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ali meghatározása — a jelen esetben nem volt alkalmazható, mert a J-nak K_2CO_3 -ra való behatásánál keletkező Bicarbonat a Thiosulfattal reactiót befolyásolja, a mennyiben az nem, mint rendszeren, ezen egyenlet szerint: $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{J}_2 = 2\text{NaJ} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ megy végbe, hanem bizonyos mennyiségű Hypojodid képződik, mely a még szabad Jódnak egy részét megköti.¹⁾

Jobb eredményt várhattam a NaHSO_3 mint titráló óldatnak használata által;²⁾ előzetes kísérletek, melyeket akkép végeztem, hogy mindig ugyanazon mennyiségű: szabad Jóddal, illetve szabad Jód + KJO_3 + KJ —, ill. szab. $\text{J} + \text{KJO}_3 + \text{KJ} + \text{K}_2\text{CO}_3$ ellátott és fölös mennyis. Szénsavat tartalmazó óldatokat titráltam NaHSO_3 -al, meggyőztek arról, hogy az említett vegyületek hozzákeverése a titráció eredményeit csak igen csekély mérvben befolyásolta.

Mindazonáltal azon első kísérleteim, melyeknél a KOH , ill. K_2CO_3 és KHCO_3 óldataihoz adott Jód kötetlenül maradt részének meghatározására — az ill. óldatoknak CO_2 -ali neutralisatiója után — a NaHSO_3 módszert alkalmaztam: nem voltak még teljesen kielégítő eredményűek. A Jódnak hatásánál a nevezett óldatokra (főleg a KOH , kevésbé a K_2CO_3 -ra) ugyanis oly vegyületek keletkeznek, melyek csak igen lazán tartják kötve a Jódot, a melyet, úgy látszik, már a neutralisatióra használt CO_2 s tán a NaHSO_3 behatása folytán is — megbomolva kiválasztják, miért is a valónál több kötetlen Jódot kelle találnom.

Többféle próbálgatás után, az épp jelzett eljárásnak olyképeni módosítása, hogy a kísérleti óldat neutralisatióját a KOH -nál szabad CO_2 helyett Bicarbonat hozzáadása által eszközöltem, a K_2CO_3 -nál pedig — a hol a reactio folytán ugyis képződött KHCO_3 — az óldat felett (annak többszöri felrázása közben) vezetett CO_2 áram által,³⁾ s hogy végül a szabad Jód titrálására NaHSO_3 helyett a Na_2SO_3 -nak (esetről-esetre $\frac{1}{100}$ n. Jódóldattal beállított) híg óldatát használtam: végre teljesen kielégítő eredményeket adott.

Áttérve már most a felvetett kérdésre: az ez iránybani kísérleteket következőképen ejtettem meg:

Az alkalmazott óldatok 1000 c/c-jében az ill. vegyületek molekul. gr. súlya volt feloldva (tehát 56 gr. KOH , ill. 138 gr. K_2CO_3 stb.), ezeknek 10—10 c/c-jéhez adtam (1.26 grot tartalmazó) jódóldatot mely J. mennyiséget azonban 20 c/c-re hoztam, azt tapasztalván, hogy a reactio a

¹⁾ Topf Jodometrische Studien. Fresen. Zeitschr. 1887.

²⁾ Burkhard Zeitschr. f. physik. f. physik. Chem. 1888.

³⁾ A neutralis reactio beálltát a folyadék egy cseppjének phenolphtaleinnel való összehozása által ellenőriztem.

II. Kísérlet: Na_2CO_3 -val a hozzáadott aeq. Jódnak 29—29.6—30 átlag 29.5%-je lett megkötve.

III. Kísérlet: NaHCO_3 -val a hozzáadott aeq. Jódnak 0.8—0.8 átlag 0.8-je lett megkötve.¹⁾

Na_2CO_3 és NaHCO_3 aeq. keveréke megkötött:

24 órai állás után 15.8%, 48 órai állás után 16% Jódot.

A többi halogénekkel is tettem kísérleteket, melyek (a mi előrelátható volt) a Br. és Cl-nak a Jód ellenébeni energicusabb hatásáról tanuskodnak.

A Br-ot teljesen azon módon, mint a Jódot (molec. súlyarányban) alkalmaztam a következő eredménynyel:

K_2CO_3 a hozzáadott Br 97—98—98 átlag 97.6%-jét kötötte meg.²⁾

KHCO_3 a hozzáadott Br 0 0 kötötte meg.

Itt az eredmény még tisztább, míg a $\text{CO}_{\text{OK}}^{\text{OK}}$ Kálijának fele (ill. az egyik OK esoportnak egész mennyisége) lett a Br által vegyületéből kiválasztva: addig a Bicarbonatban levő K-val a Br nem volt képes vegyhatásba lépni.

A Clórrali kísérletek eredményei lényegesen térnek el a Brométól, erősebb hatása folytán, u. i. a bicarbonat K-jának csaknem felét volt képes megkötni.

A Kénhydrogén behatása a KOH- és Carbonatokra, melyet ugyan ezen szempontból tettem vizsgálat tárgyává, szintén kedvez azon feltevésnek, hogy az affinitások, melyekkel a neutralis Carbonatokban a basisok visszatartatnak, különbözők.

Ezen kísérleteimnél, a már említett töménységű oldatokat, fölös H_2S -et tartalmazó vízzel láttam el, s jól elzárt edényben, sötét helyen 16 óráig hagytam állni. — Az ezután még szabad állapotban levő Kénhydrogént előbb (CO_2 -tól megtisztított) levegőáram, utóbb rövid felhevítés által távolítottam el, s most az egyenlő térfogatokra hozott oldatoknak egy aliquot részében, HCl hozzáadása által szabaddá tett H_2S -t ismert mennyis. Br jelenlétében oxydáltam s a reactio befejezte után visszamaradt Br-ot megmérve,³⁾ ebből az oxydatióra felhasznált Br, illetve H_2S mennyiségét számítottam ki. — Ezen kísérleti eredmények kiszámításánál akkép jártam el, hogy az illető oldatok (KOH— K_2CO_3 , ill. KHCO_3) által theoretice megköthető H_2S mennyiségét ($\text{KOH} + \text{HSH} = \text{KSH} + \text{HOH}$ egyenlet alapján) 100-nak véve: a tényleg megkötött mennyiséget, ennek százalékáiban fejeztem ki.

A számos ez iránybani kísérleti eredmények átlagai:

KOH	a megkötött H_2S menny.	72%
K_2CO_3	a " " "	45%
KHCO_3	a " " "	6%
NaOH	a megkötött H_2S menny.	80%
Na_2CO_3	a " " "	50%
NaHCO_3	a " " "	15%

¹⁾ Kétségkívül a NaHCO_3 csekély tisztátlansága következtében.

²⁾ A Br (valamint a Cl) meghatározása a hozzáadott JKa-ból szabaddá lett Jódnak fenn léirt módon való titratioja által történt.

³⁾ Fauser Akad. Értesítő VI. 291. — A Bromot $\text{KBrO}_3 + \text{KBr}$ -ből egyidejűleg fejlesztettem a H_2S -el, Sósav hozzáadás által.

Megfelelőleg a H_2S határozottan savi természetének a behatás itt már nem oly élesen határolt, mint a J- vagy Br-nál, hanem továbbmenő s a bicarbonatra is kiterjed, mindazonáltal itt is találkozunk azon jelenséggel, mely szerint a kénsav kétértelműsége által lekötött basisok viselkedésében eltérések constatalhatók.

A legközelebbi lépés már most annak kimutatása volna, hogy a szénsavhydrát hydroxyljainak egyike csakugyan szoros füzésben van a carbonyl-gyökkel (mint carboxyl COOH) s ennek folytán savként szerepel, míg a másika nélkülözi ezen savi jelleget s e helyett az alkoholikus (OH) tulajdonságaival bír.

Közvetlenül ezt azonban kimutatni nem lehet; nemcsak mivel a szénsavnak organ. vegyületei, melyek az ilykép feltett kérdés megfejtésére a legalkalmasabb anyagot szolgáltatják, még aránylag állandóbbjai sem képesek azon energikus behatásokat bomlás nélkül kiállani, melyek által az egyes (OH) csoportok természetét kimutatjuk, (az alkoholikus [OH] pl. az által van jellegeztve, hogy könnyen NO_2 vagy savcloridok behatásánál savgyök által substituáltatik), hanem mert a szénsavhydrátnak, mint határvegyületnek, constitutiojánál fogva is ki van zárva azon lehetőség, hogy ama módok egyikét, melyek a $C_nH_{2n} - \begin{smallmatrix} COOH \\ OH \end{smallmatrix}$ összetételű homolog savcsoport többi tagjainak characterisálására szolgáltak, itt is alkalmazzuk.¹⁾

A szénsav u. i. a jelzett typus alá csak azon feltétellel hozható, ha $C_nH_{2n} = O$. s minthogy tudvalevőleg egy C nem képes 2 hydroxylt lekötni, csakis oly szerves vegyü'etei a $C \equiv O$ gyöknek állanak rendelkezésünkre, melyeknél a hydroxylek könnyen mozgékony H-jei állandóbb gyökök (pl. alkoholgyökök) által vannak helyettesítve.²⁾

Ilyképen azonban épen azt, mire a jellegző reactióknál szükségünk van: a hydroxylcsoportot kell nélkülöznünk.

Léteznek ugyan a CO_{OH}^{OH} -nak megfelelő oly vegyületek, melyek az által, hogy az élyen részben vagy teljesen kén által van helyettesítve, állandóbbakká válnak, ilyen a Xanthogensav (a thiosulfoszénsav savanyu ätherje CS_{SH}^{OH} , melynek Ka sója pl. acetylcloriddal oly módon reagál, mely az alkoholikus H-ra jellegző, ezen reactiót is használta fel Mislicenius a tejsaväther ($CH_2 \begin{smallmatrix} COOC_2H_5 \\ CH_2OH \end{smallmatrix}$) hydroxyljának alkoholikus jellegét bebizonyítani.

E szerint tehát a szénsavnak állandó disubstituált származékaira vagyunk utalva, azon kell lennünk, vajjon nem-e lehetséges symmetrikus alkatuk daczára, a 2 substituáló csoport vegyi magatartásában oly sajátosságokat kimutatni, melyeknél fogva vagy az egyiket mint sav, vagy a másikat mint alkoholikus H substituenst állithatjuk oda.

Mielőtt azonban az erre vonatkozó kísérletek megbeszélésébe bo-

¹⁾ Igy pl. a tejsav, ill. Na lactatnál még fennmaradó (OH) alkoholikus jellegét Wislicenus akkép mutatta ki, hogy e vegyületben Natrium, hydrogen fejlesztés mellett oldódott, s ezen — fémalkoholatok módjára — lazán kötött Natriumot: alkyljodid behatása által, alkoholgyökkel helyettesítette; azonkívül a tejsavas Na acetylcloriddal kezelve, simán bomlott HCl és $CH_2 \begin{smallmatrix} COONa \\ CH_2OC_2H_5O \end{smallmatrix}$ -ra. Ann. d. Ch. u. Ph. 125.

²⁾ Gyakoriak az olyan állandó származékok, melyeknek megfelelő anyavegyületei — mint H tartalmauk ismeretlenek vagy felette könnyen bomlók; csak 1 kénesavat ismerünk, de 2-féle nautrális ätherjét; egy CNH-t, de 2 ätherjét, az orthoszénsav szintén csakis äthereiben ismeretes.

csátkozni, azokról akarok, — mintegy átmenetképen — megemlékezni, melyekre ama gondolat vezetett, vajjon nem volna-e lehetséges a $\text{CO}_{\text{OH}}^{\text{OH}}$ -ba substituálólág belépő gyökök helyeinek kölcsönös felcserélése által, isomer vegyületeket előállítani, ha ezeknél a gyökök (vagy elemeknek) az általuk elfoglalt chemiai helyzet (chemische Ortsstellung) szerinti különböző magatartását kimutatni sikerül, akkor ez a tárgyalt kérdés megvilágítását lényegesen előmozdítaná.

Évégre Ka-Na carbonatokat állítottam elő olyképen, hogy egyfelől KHCO_3 frissen készített oldatába hoztam aequiv. NaOH-t tartalmazó oldatot, másfelől NaHCO_3 oldatába a q. KOH-t. ezen oldatokat 48 órai állás után vízfürdőn kis térfogatra bepárolva, a nyert sötömeget 10%-os alkohollal öblítettem le, s szűrőpapir közt kiszáritottam. — Ígykép részint ($\text{NaHCO}_3 + \text{KOH}$ -ból) könnyebben, részint ($\text{KHCO}_3 + \text{NaOH}$) kissé nehezebben krystályosodó túalaku jegeczeket kaptam, melyek alkoholban teljesen oldhatlanok (a róluk leöntött alkohol sem lakmussal, sem phenolphtaleinnel sem mutatott alkal, reactiot) és 5 molekul. kryst. vizet tartalmaznak, melyet csak 120°C . hevítésuél sikerült teljesen kiüzni.¹⁾

Ezen sók constitutiója vegyelemzés által természetesen nem volt kideríthető (a százalékos összetétel $\text{CO}_{\text{ONa}}^{\text{OK}}$ és K_2CO_3 , Na_2CO_3 -nál ugyanaz.) mindazonáltal az anyag tisztaságának megállapítása végett, egy CO_2 meghatározást végeztem, a következő eredménynyel:

Elemzésre vettem 0.505 gr. súlyvesztesség 0.19 gr. = 37.61% CO_2 , számítva 37.80% CO_2 .

Ezen sóknak gr. molekul. oldataira reagáltam J és H_2S -el. teljesen azon módon, mint azt az egyszerű carbonatokkal tett kísérleteim megbeszélésénél már előadtam, azt találtam, hogy:

1. $\text{CO}_{\text{OK}}^{\text{ONa}}$ ($\text{NaHCO}_3 + \text{KHO}$) megköté az aequiv. jodnak 26% -jét, a fölös H_2S -nek 71% -jét.

2. $\text{CO}_{\text{ONa}}^{\text{OK}}$ ($\text{KHCO}_3 + \text{NaOH}$) megköté az aequiv. jodnak 32% -jét, a fölös H_2S -nek 50% -jét.

Az eltérés e szerint feltűnő, bár a jodnál nem igen magyarázható, hogy a nyilván nem carboxylikus, tehát lazábban kötött Ka daczára, az 1-ső kísérletnél kevesebb jod lett megkötvé, mint a 2-iknél, tán ennek oka is állandóbb intermediär termékek keletkezésében fekszik; — egy másik kísérletsorozatnál azonban a Ka és Na reakcióba lépése az általuk elfoglalt helyzet szerint, egész határozottsággal mutatkozik. Ezen kísérletek által az alkali carbonatok, bicarbonatok és a szóban levő kevert sóknak behatását NH_4Cl -ra akartam összehasonlítólág megvizsgálni, azon ammonia-mennyiség révén, melyet belőle szabaddá tesznek. Schlösing módszere szerint jártam el: a már ismertetett concentra'ioju alkali-oldatok 10c/c-jét, ugyancsak 10c/c fél molekul. NH_4Cl oldattal (tehát 0.267 gr. NH_4Cl ill. 0.085 gr. NH_3) hozva jól záró üvegharang alatt, — 10c/c. norm. HCl. jelenlétében — együvé s 48 órai állás után a n. HCl. visszatitralása által számítottam ki a szabaddá tett NH_3 mennyiségét.

A következő táblázatban az egyes kísérletsorozatok igen közel megegyező eredményeinek átlagát közlöm:

¹⁾ A Marguerite által (Journ. d. Pharm. et d. Ch. VII.) Na_2CO_3 -nak fölös K_2CO_3 -ban való oldása által előállított só minden tulajdonságában eltérő a fennleirttól. — Fehling KaNaCO_3 -ja 6% vizet tartalmaz, mely 100° teljesen kiüzhető. (Handwörterbuch d. (Ch.)

	10c/c-n HCl visszatitrál. igényelt norm KOH	A szabaddá tett NH ₃ megkötésére tehát elhaszn.	Megfelel gr. NH ₃ -nak	A NH ₄ Cl 10c/c-jében foglalt 0·085 gr. NH ₃ -ból szabaddá lett
KOH	5·2 c/c	4·8 c/c norm HCl	0·0816	96·0 %
K ₂ CO ₃	5·7 "	4·3 " "	0·0731	86·0 "
KHCO ₃	8·3 "	1·7 " "	0·0289	33·8 "
NaOH	5·6 "	4·4 " "	0·0748	88·0 "
Na ₂ CO ₃	6·2 "	3·8 " "	0·0646	76·0 "
NaHCO ₃	8·7 "	1·3 " "	0·0221	26·0 "
CO ^{OK} -ONa (KHCO ₃ + NaOH)	6·0 "	4·0 " "	0·068	80·2 "
CO ^{ONa} -OKa (NaHCO ₃ + KOH)	5·5 "	4·5 " "	0·0765	90·0 "

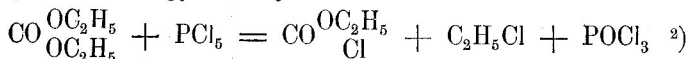
Ha egyfelől a KOH, ill. K₂CO₃, s másfelől a NaOH, ill. Na₂CO₃ specifikus hatásképességeit a kevert carbonatokéval összehasonlítjuk: akkor ezen adatokból kitűnik az, hogy a kevert carbonatokban főképez az egyik, és p. azon basis hat az ammonsórá, amely mint hydrát lett a bicarbonathoz csatolva, míg a másik, mely COOK kötésben van jelen, csaknem indifferentens marad. A CO^{OK}ONa (KHCO₃NaOH) vegyületben pl. azt látjuk, hogy a nagyobb vegyi erélylyel felruházott K mintegy lekötve, neutralisálva van, s a Na az, mely gyengébb erélyével lépve a reactioba: a Na vegyületekre jellegző mennyiségű NH₃-t választott ki a szalamiából; — hasonlóképen értelmezhetjük a CO^{ONa}OKa (NaHCN₃KOH) vegyület magatartását.

A fentebbi eredményekből tán némiképez jogosítva lehetünk azon következtetést levonni, hogy a szénsavgyöknek, C^o két affinitása, a szóban levő reactionál, nem egyenlő erős, s ebből folyólag felvehetjük a szénsavhydrátban egy savanyu carboxyl (COOH) csoport existentiájának lehetőségét, mely COOH csoport a vele egyesülő basis maradékot épenséggel neutratisálja, kifelé hatásképtelessé teszi.

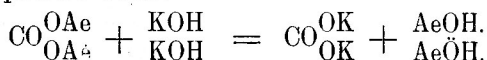
Ezen szempontból kiindulva, hasonlóképez fogjuk azon symmetrikus szénsavvegyületek viselkedését értelmezhetni, melyeknek az azonos substitváló gyökök (vagy elemek) bizonyos behatásoknál egymástól eltérőleg reagálnak.

Ilyen pl. többek közül a phosgén CO^{Cl}, melyben a 2 Cl parányinak — ugy a phosgen képződés — valamint a vegyület simmetrikus alkata következtében — már a priori — lehetne azonos functiot tulajdonítani; mindazonáltal azt tapasztaljuk, hogy vízmentes alkolok behatásánál, mindig csak 1 Cl parány lesz — Cl szénsavas aether-képződés mellett — alkylgyök által helyettesítve. Ezen reactiójában a szénsav teljesen meg egyezik a felsőbb, diclor-substituált homolog oxyzsirsavaknak magatartásával, melyeknek megfelelő vegyületeiben szintén mindig az egyik, a CO-val közvetlen kötött Cl parány reagál, míg a másik, mely az alkoholgyökhöz van füzve, alkylhaloid módjára, erősen tartatik vissza.

Hasonló jelenséggel találkozunk a szénsaväthereknek sokféle reactiójánál, ilyen pl az urethan képződés: NH_3 -nak közöns. hőmérséknél a nevezett ätherekre való hatásánál; még jellegzőbb azonban a PCl_5 -al reactio mely még magasabb hőmérséknél is¹⁾ mindig olykép megy végbe, hogy a két alkylnak csak egyike helyettesítettik:



Az aetylszénsavas ätylätther azonban még egy más tekintetben is alkalmas anyagot szolgáltatott arra, hogy általa a két helyesítő aetylgyök functióját és természetét vizsgálat alá vegyem, és pedig azáltal, hogy megfigyeltem azon magatartását, melyet alkaliák behatásánál, az elszappanosításnál tanusít. Tudvalevőleg az egyszerű ätherek (alkyloxydok) igen állandó vegyületek, melyek az alkaliák (sőt az alkalifémek) behatásának teljességgel ellentállanak, az összetett ätherek (esterek), melyeknél egy sav és egy alkoholgyök van az éleny 2 értékegysége által összetartva: ellenkezőleg bomlást szenvednek olyképen, hogy az alkoholgyök kiválik, s helyébe basis lép. Ha már most a szénsav kétalju sav volna, s mint ilyen, 2 alkoholgyököt képes az ätherképzésnél megkötni, akkor az elszappanosításnál okvetlen oly vegyfolyamatnak kell végbemennie, mely alkohol- és alkalicarbonat képzésére vezet:



Ha azonban a kifejezett feltevés szerint: csupán az egyik alkoholgyök van savgyökkel kötésben, míg a másik alkoholikus hydroxyl H-jét helyettesíti, mintegy egyszerű äther-szerepét játszva: akkor ez minden körülmények között intact fog maradni, s a reactio csak Aetylszénsavas kali képződés ig mehet, a mint ez hig KOH-nak közöns. hőmérséknél való behatásánál tudvalevőleg történik:



Ez iránybani kísérleteimet tiszta (126°-nál fract.) $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ és lehetőségig vizmentesített alkohol: KOH oldatával végeztem. részint szoba-, részint magasabb hőmérséknél, részint aequiv., részint tulmennyiségben hozzáadott KOH val; az eredmények következők:

1) Geuther. Lieb. Ann. 205.

2) A szénsaväther egyik alkylyökének laza kötése mellett egy oly kísérlet is szól melyet aequiv. menny. $\text{CO} \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix} + \text{Br}$ és amorph. P-al tettem, észlelni akarván azt, vajjon az alkohol + Br és P-al előállitható alkylbromid ez esetben is képződik-e? Evégből a reactiót teljesen ugy vezettem, a mint az alkylbromidok előállításánál szokásos; a lehűtött $\text{CO} \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ és P keverékhez lassanként csepegtetve Br-ot, az egészet egy idei állás után, fractionálásnak vettem alá. — Csakugyan kaptam 40—50° C. közt egy részletet, mely f. p. szaga és Br. tartalma után csak $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ lehetett, e mellett Br szénsavas äthernek kellett képződnie, mely vegyület f. p.-ja analógiából ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ és $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ f. p.-jainak különbségéből) itélve a Cl szénsavasäther 94° C. f. p. mintegy 120—122° C tehető fel. — A fractionálás további folyamában a 100—120° C átmenő részlet, mely egyfelől ilékonyabb bomlástermékek, másfelől változatlan szénsavätherrel volt tisztátalanitva: kellemetlen csipős szagu, a levegőn füstölgő s Br tartalmú volt. Csekély mennyisége gátolta fractionálás általi tisztítását vagy elemzését Bro.nal (f. p. 170° C), mely Br-nak CO_2 ätherre magas hőfoknál való behatásánál áll elő: itt nem képződött, 126° C-nál (a szénsavas ätylätther f. p.-jánál) minden átdestillált.

1. kísérlet: Közöns. hőmér., a reagáló anyagokat $\text{CO}_{\text{OAc}}^{\text{CAe}} + \text{KOH}$ egyenlet által kifejezett mennyiségben hozva össze jól zárt edényben, s 1 órai állás után kiszáritott s tarált filterre hoztam a képződött csapadékot, vízmentes aetherrel kimosva, konz. H_2SO_4 -on átvezetett légáramban szárítottam ki, míg állandó súlyt el nem ért.

2 gr. $\text{CO}_{\text{OAc}}^{\text{OAc}}$ és 0.95 g. KOH. A csapadék tiszta sulya: 2.18 gr.

Számítás $\text{CO}_{\text{OAc}}^{\text{OAc}} + \text{KOH} = \text{CO}_{\text{OK}}^{\text{OAc}}$ szerint: 2.168 gr.

Ezen 2.18 gr. $\text{CO}_{\text{OK}}^{\text{OAc}}$ vízben (mint $\text{CO}_{\text{OK}}^{\text{OH}}$) oldva titrational igényelt 17.1 c/c n. HCl megf. 1.71 gr. KHCO_3 nak.

2. kísérlet: Közönséges hőmér. A reagáló anyagok mennyisége $\text{CO}_{\text{OAc}}^{\text{OAc}} + \frac{\text{KOH}}{\text{KOH}}$ arány szerint 2 gr. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}_3$ és 1.9 gr. KOH — eljárás mint 1-nél.

A csapadék tiszta sulya: 2.20 gr. (theor.: 2.168), ebből titratorra vettem 0.64 gr., mely igény. 5.2% HCl = 0.52 gr. KHCO_3 .

3. kísérlet: Közöns. hőmér. 1.602 gr. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}_3$ és fölös menny. KOH.

Csapadék tiszta sulya 1.80 gr. (theor. 1.73), ebből titratorra vettem 0.905 gr., mely igény. 7.2c/c n. HCl = 0.72 gr. KHCO_3 .

4. kísérlet: 1 gr. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}_3$ fölös mennyis.: KOH-val vízfürdön 3 órán fordított hűtővel hevítve. Csapadék tiszta sulya: 1.2 gr. (theor. 1.09 gr.) titratioja igény: 12.2c/c n. Cl. a mi azt mutatja, hogy a csapadéknak mintegy 17c/c-ja K_2CO_3 a mi azonban inkább a fölös KOH-nak a KHCO_3 -ra (mely a $\text{CO}_{\text{OK}}^{\text{OAc}}$ -ből az alkohol kikerülhetlen csekély víztartalma folytán, melyet a hevítés tartama alatt a levegőből felvétel által még növelt, keletkezett) való hatásának tulajdonítandó, mint a szénsav-äther 2-dik aetylje elszappanosításának, annál is inkább, mert egy másik hasonló kísérlet, 3 óránál jóval további hevítésnél, közel ugyanazon eredményt szolgáltatta.

Ismeretes, hogy az alkyl substituált oxyzsírsavätherek csak egyik és pedig a COOH csoportba lépett gyököt választják ki az alkaliák behatása alatt; ugyanezt állíthatjuk, ha a secundär reakcióktól eltekintünk, az ätylszénsavas ätyläherről is, ugy látszik tehát, hogy a symmetrikus alkat daczára, mindegyik substituált (OH) csoport megőrzi a maga sajátos jellegét.

Még határozottabban gondoltam e kérdést megvilágítani, ha a fennemlített kevert KNa carbonatok példájára: oly kevert szénsavas ätherekkel, melyekben az alkoholgyökök belyeikben váltakoznak, teszkek megfelelő kísérleteket.

Az ilyen kevert ätherek magatartása már néhány évvel ezelőtt volt vizsgálát és el nem döntött vita tárgya, mig ugyanis Schreiner egyfelől Cl szénsavas äthyläter és Na methylatból: $\text{CO}_{\text{OC}_2\text{H}_5}^{\text{Cl}} + \text{CH}_3\text{ONa} = \text{NaCl} + \text{CO}_{\text{OC}_2\text{H}_5}^{\text{OCH}_3}$ előállított metylszénsavas ätyläheter s másfelől: $\text{CO}_{\text{OCH}_3}^{\text{Cl}} + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} = \text{NaCl} + \text{CO}_{\text{OCH}_3}^{\text{OC}_2\text{H}_5}$, az aetylshénsavas metyläheter forrpontja és fajsúlyai között különbségeket találván,¹⁾ ezen vegyületeket mint isomereket jelle-

1) Journ. f. pr. Chemie 22., 358. — A hasonlóképen — t. i. a substituáló csoportok helyeinek kölcsönös felcserélése által — előállított huyanyderiváták: $\text{CO}_{\text{NHCH}_3}^{\text{NHC}_2\text{H}_5}$ és $\text{CO}_{\text{NH}_2\text{H}_3}^{\text{NHCH}_3}$ physikai tulajdonságaikban szintén mutattak eltérést.

gezte, addig Röse,¹⁾ ki ezen kevert äthereket az ill. Cl szénsav ätherek és alkoholoknak hidegbeni hosszantartó egymásra hatása által nyerte, az ily különbségek létezését tagadta s e vegyületeknek teljes identitását állította.

A jelen munka tárgyát képező kérdés megvilágítására ezen kevert ätherek physikai isomeriája csekélyebb jelentőségű, több bizonyító erővel bírna az, ha ezeknek chemiai isomeriáját sikerülne kimutatni. A fenn leirt elszappanosítási kísérleteket e czélra alkalmasnak véltem, mert ha — a mint azok eredményei után felvehetjük azt, — hogy mindig csak egy és pedig a carboxylkötésű alkoholgyök lesz e vegyfolyamatnál kiválasztva, akkor ezen kevert ätherek elszappanosításánál az egyik esetben äthyl, — a másokban metylalkoholnak kell a reactio termékben kimutathatónak lenni.

A kevert szénsavas äthereket Schreiner által leirt eljárás szerint állítottam elő. Fractionálás által tisztított Cl szénsaväthereket, hűtökeveréktől körülvelt lombikban levő vizmentes Na alkohol-olatba csöpögtettem, a képződött kevert äthert (miután a netán még változatlanul maradt Na alkoholát CO₂ áram által carbonáttá alakítottam) a lombik tartalmának vízbe öntése s az olajszerűen kivált folyadéknak (CaCl₂ fölötti szárítás utáni) fractionálása által nyertem.

Én is tapasztaltam a fennemlített forrpoint különbségeket, a mennyiben a Cl szénsavas äthyl + Na metylatból előállított CO^{OC₂H₅}/_{OCH₃} (I) forrpointja 105°C, míg a Cl szénsavasmetyl + Na äthylatból előállított CO^{OCH₃}/_{OC₂H₅} (II) forrpointja 117° C. volt.

Az I. äther elszappanosítására metylalkoholikus KOH-t használtam, hogy az ätylgyöknek esetleges kiválását mutathassam ki, hasonló okból szappanosítottam a II. äthert ätylalkoholikus KOH val el.

Az I. äthernek elszappanosítása után a kivált folyadékot a csapadékról vizszivattyu segélyével leszűrtem s fraktionálva egy 75—77° C. átmenő részletben a Jodoform reactio által ätylalkoholt mutattam ki.

A II. jelü ätherrel hasonlóképp járva el: kétszeri fractionálás után 67—72° C. közt fogtam fel egy részletet, mely ugy forrpointja, valamint tensiojánál fogva is (a Torricelli-ürben 16° C-nál: 62.5 m/m) metylalkoholnak tekinthető.

Ezen eredmények folytán az, a mit Ae szénsavas Aetyl ätherrel tett első elszappanosítási kísérletek után inkább véleménykép lehetett nyilvánítani, új támaszt nyert, s most már talán több jogosultsággal szabad azon felfogásnak adni kifejezést, miszerint a szénsavas ätherek, a leirt körülmények között, teljesen azoképen, mint magasabb homologjai: az egyik és pedig meghatározott chemiai helyen levő alkoholgyököt erősen tartják vissza, s ezen alkoholgyök ennél fogva hasonló erejű affinitással van a vegyületben lekötve, mint pl. az aetyl-glycolsavas Ae ätherben a CH₂O-hoz kapcsolt alkyl, s hogy következésképen a szénsav äthernek egy másik alkoholgyöke: COOH savgyök H-jének helyét foglalja el.

A bevezető sorokban felhozott s látszólag a szénsav kétalju természetével mellett szóló tények s jelenségek, mindenesetre oly hathatósak, hogy megérthetjük azon nézetnek általános elterjedtségét, melyet a szénsav fő-

¹⁾ Berl. Ber. XIII., 2417.

lött e tekintetben formáltak akkor, midőn a vegyi (s főleg az organikus) buvárkodás módszerei még kevésbé voltak kifejlődve. A C affinitásainak teljesen egyenlő értékét s erejét tanító elmélet, mely Kekulé tekintélye folytán szilárd gyökeret vert: természetesen kedvezett azon felfogásnak, mely a $C \equiv O$ gyökhöz kötött 2 (OH) csoport természetének és funkciójának azonosságát s evvel a szénsav kétaljuságát úgy szólnán hagyományyszerűleg terjesztette tovább. Kolbe, ki ezen elmélet ellen többszörösen kikelt,¹⁾ azt még sem volt képes megingatni, részint mivel eleintén inkább elméleti, mint tapasztalati érvekkel lépett fel, részint mivel egyes elvitázhatlan tények s megszokás az előbb említett tan mellett voltak. Számos újabb megfigyelés azonban, melyeknek némelyikét fentebbiekben elősoroltam, megingatni kezdé a C négy affinitásainak azonosságába vetett hitet. A CO_{el}^{Cl} , a szénsavätherek, a huyanyaszármazékok példája alapot kölcsönözött az eddig kevés figyelemre méltatott ellentétes nézetnek s joggal lehetett most már azon kérdések kritikus vizsgálatába kezdeni, melyek mindedig a C affinitásainak azonosságából kiindulva lőnek elintézte.

Ezen szempont alá tartozik a szénsav constitutióját s természetét illető is, mely a jelen dolgozatnak képezte tárgyát; két határozott cél vezérelt engem ennek folyamában: először is iparkodtam kideríteni azt, vajjon a szénsavvegyületek bizonyos behatásoknál tanusított magatartásából nyerhetünk e felvilágosítást aziránt, hogy a $C \equiv O$ savgyökhöz kötött atomok vagy atomcsoportok azonosan viselkednek-e, vagy sem? s midőn a halogének, a H_2S -nek az egyszerű s kevert carbonatokra való behatása, valamint az utóbbi vegyületek és NH_4Cl -al végzett kísérletek az utóbbi felfogás mellett szóló eredményeket üntettek elő: felvettem azon kérdést: nem-e lehetséges ezen eltérések magyarázatát az által adni, hogy a fennemlített atomok vagy atomcsoportok egyike carboloxylikus, másika pedig oly H-t substituál, mely — mint a többi oxyzsírsavaknál alkoholi-kus hydroxylhez tartozik? Azon eredmények, melyek a különféle szénsav-ätherek elszappanosításánál mutatkoztak, éppen nem ellenzik ezeknek ilyen értelmzését.

Teljes tudatában vagyok annak, hogy a Carbonatok constitutiója mindanonáltal még nyílt kérdést képez, melynek végleges megoldása csak úgy várható, ha mindazon jelenségeket, melyek által a Szénsav többi homolog tagjaitól eltér, okozatilag sikerül megmagyarázni, s ha még több s minél döntőbb érv hozatik fel azon nézet mellett, melynek e sorok folyamában ismételt kifejezés adatott, ilyenül kínálkozik pl. a neutralis Alkali-Carbonatok vízdadataikbani diszociatiójának²⁾ avagy a Szénsavvegyületek electrolytikus magatartásának³⁾ tüzetes vizsgálása, melyekre nézve egyes értékes megfigyelések léteznek, de melyek-t teljesen kimeríteni huzamosb időt s munkát kíván; az enyémnek célja csak az volt, hogy e kérdés tisztázásához néhány adattal hozzájáruljon.

Kedves kötelességet teljesítek, midőn nagyságos Than Károly tanár urnak hálás köszönetemet nyilvánítom azon szives utmutatásai- és tanácsaiért, melyekkel munkám egész folyamában engem támogatni kegyes kedett.

¹⁾ Kolbe Über d. chem. Constitution d. org. Kohlenstoffverbindungen — ugyanint kézikönyvében.

²⁾ Dibbits Journ. f. pr. Chem. (2) 10. 417. és Berthelot C. rend. 73., 951. biz neutralis Carbonatoknak híg oldataikbani diszorialisásáról szólnak, pl. $(NH_4)_2CO_3$: NH_4HCO_3 + NH_3 bomlás bizton kimutatható.

³⁾ Kuschel. Wied. Ann. 1881. XIII. 297.

Általános.

Dr. Hankó Vilmos. A kériói gyógyfürdő.

257 m. magasan a tenger színe felett.

A kériói fürdő, Szolnok-Dobokamegye Kérő községének határában, a Kolozsvárról Szamosujvárra vezető országút mellett fekszik. A fürdőhöz legközelebb eső vasúti állomás Szamosujvár. Szamosujvárról tizenkét perc alatt két oldalról fasorral szegélyezett árnyas séta úton gyalog is kényelmesen el lehet jutni Kérőbe. Ugyanonnán óránként társaskocsi közlekedik a fürdővel.

Kelet felől, a fürdővel szemben, az országút másik oldalán a Szamos folyó kigyózik el. A folyó partjain és a holt ágak között levő szigetekeken pompás ligetek vannak, melyek mind megannyi kellemes sétahelyek.

A fürdő háta mögött nyugat és észak felől merészebb alkotású hegyoldal emelkedik, melynek árnyas fái, mogyoró berkei és pázsitos tisztásai oázissá varázsolják a fürdő területét a mezőségnek különben egyhangú vidékén.

E hegy lábánál buzog fel egymástól csekély távolságra a két kénés forrás. A forrásokat — melyektől már néhány lépésnyire határozottan kivehető a kénhidrogénszag — fedél védi a légköri csapadékok befolyása ellen.

A kériói kénés forrásoknak gyógyító erejét már régóta ismerik a környék lakói. Ezen források szolgáltatják a vizet a meleg fürdőkhöz; ezek képezik a csinos kis fürdőtelepnek úgy szólván középpontját. A kériói fürdőn a főgond a fürdő-gyógyomóra van fordítva, majdnem kizárólag erre szolgál a két forrás.

A fürdőtelep egyszerű, de csinos és jól gondozott parkban elhelyezett néhány kőépületből áll; ezekben vannak a lakoszobák, a vendéglő s a kényelmesen berendezett fürdőszobák (12 szoba 22 káddal). Ha a fürdővendégek a fürdőtelepen nem kapnak lakást, a városban jó és olcsó lakásokhoz juthatnak.

A kériói fürdőt eddig csak a közel vidék lakossága látogatta, kiknek a fürdő kedvezencz kirándulási helyük; pedig kies vidéke, üde levegője, a jó közlekedési viszonyok s mindenek felett ritka és hatásos vize mind megannyi tényező az arra, hogy itt jelentékeny fürdő-let fejlődjék ki.

A fürdő-telep közvetlen szomszédságában szebbnél-szebb kirándulóhelyek kötik le a vendégek figyelmét. Hogy ezek között a fürdőzők legkedvesebb kiránduló helye a magyar örménységnek csinos, tiszta, rendezett metropolisa: Szamosujvár, talán említenem sem kell. Szamosujvárnak legkiválóbb nevezetességei: az országos fegyencz-intézet, piaczi templomának Rubens-oltárképe és pompás sétatere; ezen sétatér páratlanul áll az erdélyi részekben. Említésre méltó kiránduló helyek továbbá: a deésaknai sóbánya, a bonczidai kastély remek parkjával és a szárnyasokban gazdag czegei tó.

A fürdő környékének földtani szerkezete nagyon egyszerű; azt — eltekintve az alluvialis képződményektől — az ifjabb harmadkor üledékes kőzetei alkotják. Agyag, márga, meszes homok és trachittuff-rétegek váltakozva tárulnak fel mindenütt. E réteg-összetétel a fürdő közvetlen közelében egy K.-Ny. irányu vetődést mutat. A vetődés által a rétegek DKD-re

dőltek, s ebben leli magyarázatát a két gyógyforrás helyzeti viszonya. A réteg-öszlet vetődése és dölése különben a fürdőhely tájképi kinézésére is előnyös volt, a mennyiben annak Ny. és É. felől merészebb configuratioju keretet emelt. (Dr. Mártonfi.)

A fürdő tulajdonosa és állandó orvosa dr. Zakariás József országos fegyházorvos, a bécsi általános kórháznak volt első segéd-orvosa.

A tulajdonos a források egyikét báró Bánffy Dezsőnek, Besztercze-Naszód és Szolnok-Deboka megyék nagyérdemű főispánjának tiszteletére — Bánffy, — a másikat Czakó-forrásnak nevezte el.

Minőleges vizsgálat.

A Bánffy- és Czakó-források oly közel vannak egymáshoz, a vizek külső tulajdonságai annyira megegyezők, hogy kezdetben teljesen hasonló összetételűeknek tartottam azokat. Már a minőleges analízis azonban arról győzött meg, hogy a két ásványvizben két különböző, — bár egymástól nem felette eltérő összetételű vízzel van dolgom.

E források vize kristálytiszt, erős kénhidrogén szagú: íze nem kellemetlen, gyengén só. Hőmérséklete: 10° R.

Tulajdonos úrnak megbízásából a két forrás vizét chemiai vizsgálat alá vevén, azokban a minőleges elemzés ismert módszerei szerint eljárva a következő alkotórészeket találtam:

Bánffy-forrás:

Calcium.
Magnesium.
Nátrium.
Kálium.
Vas.
Mangán.
Lithium.
Szénsav.
Kénsav.
Chlor.
Kovasav.
Kénhidrogén.

Czakó-forrás:

Calcium.
Magnesium.
Nátrium.
Kálium.
Vas.
Mangán.
Lithium.
Szénsav.
Kénsav.
Chlor.
Kovasav.
Kénhidrogén.

Mennyileges elemzés.

A mennyileges elemzés ismert módszerei szerint eljárva, meghatároztam az egyes alkotórészek mennyiségét 1000 súlyrész vízben, azután az elemi alkotórészeket a szokásos módon sókká alakítottam.

A kériői „Bánffy-forrás“ vizének chemiai összetétele:

(Az elemi alkotórészek sókká alakítva)

1000 s. r. vízben:

Chlornátrium Na Cl — 1.7681
Chlorkálium K Cl — 0.0290

Chlorlithium	Li	Cl	—	0.0030
Kénsavas nátrium	Na ₂	SO ₄	—	0.0998
Szénsavas nátrium	Na ₂	CO ₃	—	0.3923
Szénsavas vas	Fe	CO ₃	—	0.0032
Szénsavas mangán	Mn	CO ₃	—	0.0097
Szénsavas mész	Ca	CO ₃	—	0.0367
Szénsavas magnesium	Mg	CO ₃	—	0.0119
Kovasav	Si	O ₂	—	0.0439
A nem illó alkotórészek összege				2.3976
Szabad szénsav				0.4043
Kénhidrogén				0.0238
A víz fajsúlya				1.002784

A kériói „Czakó-forrás“ vizének chemiai összetétele:

(Az elemi alkotórészek sókká alakítva.)

1000 s. r. vízben:

Chlornátrium	Na	Cl	—	1.1106
Chlorkálium	K	Cl	—	0.0294
Chlorlithium	Li	Cl	—	0.0012
Kénsavas nátrium	Na ₂	SO ₄	—	0.1065
Szénsavas nátrium	Na ₂	CO ₃	—	0.7640
Szénsavas vas	Fe	CO ₃	—	0.0101
Szénsavas mangán	Mn	CO ₃	—	0.0116
Szénsavas mész	Ca	CO ₃	—	0.0511
Szénsavas magnesium	Mg	CO ₃	—	0.0078
Kovasav	Si	O ₂	—	0.0203
A nem illó alkotórészek összege				2.1126
Szabad szénsav				0.1931
Kénhidrogén				0.01224
A víz fajsúlya				1.002243

Amint az elemzés eredményéből kivehető, a kériói Bánffy- és Czakó források víze a ritkán előforduló hideg, sós kénes ásványvizek közé tartozik. E vizekben a kénhidrogéntől és a konyhasótól eltekintve lényeges alkotó részek a Glaubersó, a Szénsavas Nátrium és a Szénsavas vas. A két forrás összetétele annyiban elüt egymástól, a mennyiben a Bánffy-forrásban több a Kénhidrogén, a Szabadszénsav, a Konyhasó s kevesebb a Glaubersó, a Szénsavas Nátrium és a Szénsavas vas, mint a Czakó-forrásban.

E forrás vizek összetételükhöz képest a szobránczi vizek, Harrogate, hirneves angol fürdő vizei, Lostorf ismert svájci fürdő vizei mellett igen előkelő helyet foglalnak el. A vizek kedvező összetétele által biztatva, a fürdő-tulajdonos elhatározta, hogy a kis fürdőt tetemesebb beruházással a modern igényeknek megfelelő fürdő intézetté fejleszti.