

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN
THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA.

ILOSVAY LAJOS
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV
SZARVASY IMRE

BUGARSZKY ISTVÁN
WESZELSZKY GYULA

KARLOVSZKY GEYZA
'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

XXVII. ÉVFOLYAM 1921.

BUDAPEST
KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)
1921.

MAGYAR
CHEMIAI FOLYOIRAT

HAVI SZÁMOK
A CHEMIAI KÖZLEMÉNYEK FOLYOIRATA

REDAKCIÓS IRÁNY
TITKÁRSÁG

A KÖZLEMÉNYEK TÖRTÉNETI ÖSSZEFOGÁSÁRA
KÉSZÜLT

ELŐZŐ SZÁMOK
KÖZLEMÉNYEK
KÖZLEMÉNYEK

XCVII. ÉVFOLYAM 1911.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT.

XXVII. évfolyam. 1921.

TARTALOM.

	Oldal
Földi Zoltán: Nehány új benzolsulfosavester	11
— Phenolok alkylezése benzolsulfosav-esterekkel. Nehány új morphin-aether	48
Hoffmann Sándor: A salicinrhodanidról és disalicindisulfidról	46
Ilosvay Lajos: A szag és a chemiai összetétel közötti kapcsolat	18
Kazay Endre: A phenolok ferrichlorid-reakcióját módosító ionhatások	65
Kunz Alfonz: lásd Zemplén Géza	43
Mauthner Nándor: A pikamar szintézise	55
— Adalék az allylresorcín és allylhydrochinon szerkezetének ismeretéhez	57
— A metadioxybenzaldehyd szintézise	60
Plank Jenő: A methylchlorid oldhatóságáról	7
— Ammonia szintézis kolloid katalizátorokkal	62
— Szénoxid-fejlesztés nyomás alatt	67
Vásárhelyi László: Az aluminium viselkedése higanyó-oldatokkal szemben	34, 37
Zechmeister László: Nehány észrevétel chemiai iparunk fejlődésének előfeltételeihez	3
Zemplén Géza: A glükozidok bontásáról és az amygdalinról	1
— és Kunz Alfonz: A salicin egynehány nitrogéntartalmú származékáról és új oxy-benzyl-aminokról	43

* * *

A Magyar Általános Kőszénbánya Részvénytársulat pályázati felhívása	17
--	----

4125 232/1921.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN
THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS

BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV
SZARVASY IMRE

BUGARSZKY ISTVÁN
WESZELSZKY GYULA

KARLOVSZKY GÉZA
'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1921. JANUÁRIUS—MÁRCZIUS

XXVII. ÉVFOLYAM. 1—3. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1921

TARTALOM.

	Oldal
A glükózidok bontásáról és az amygdalinról. Irta: <i>Zemplén Géza</i>	1
Néhány észrevétel chemiai iparunk fejlődésének előfeltételeihez. Irta: <i>Zechmeister László</i>	3
A methylchlorid oldhatóságáról. Irta: <i>Plank Jenő</i>	7
Néhány új benzolsav-ester. Irta: <i>Földi Zoltán</i>	11

TUDÓSÍTÁS A SZAKOSZTÁLY ÜLÉSEIRŐL.

A Királyi Magyar Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának 1921. évi január hó 25-én tartott 176. ülése	16
--	----

== Czimlap és tartalomjegyzék a Magyar Chemiai Folyóirat 1920. évfolyamához. ==

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le, lehetőleg a félv egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefelenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, de átszövegezés nélkül.

A szerzők addig míg ez a nagy drágaság tart, ingyen csak 10 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal, vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelenyomatok: dr. *Plank Jenő* műegyetemi adjunktus czimére (Budapest, I., Gellért-tér 4. sz.) küldendők.

Megjelenik minden hónap 25-éig legalább is 1 nagy nyolczadrét ivnyi tartalommal és 1 ivnyi melléklettel, rajzokkal.

MAGYAR
CHEMIAI FOLYÓIRAT
 HAVI SZAKLAP
 A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot a Társulat tagjai és a Term. Közlöny előfizetői 30 K.-ért kapják; nem tagok részére előfizetési ár 50 K.

XXVII. KÖTET.

1921. JANUÁRIUS—MÁRCZIUS

1—3. FÜZET.

A glükózidok bontásáról és az amygdalinról.¹

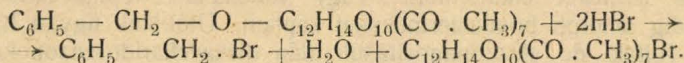
Irta: Dr. Zemplén Géza.²

Az amygdalin molekulájában van egy diszaccharid, melyet közelebb-ről eddig nem sikerült megismerni. Annyit tudunk, hogy ez a diszaccharid savval való hydrolizis alkalmával, továbbá emulszin hatására két molekula szőlőcukorra bomlik, de magát a diszaccharidot eddig sem szabad állapotában, sem valamilyen jól jellemzett származéka alakjában elkülöníteni nem sikerült.

Hogy ehhez a diszaccharidhoz közelebb férközhessek, következő gondolatmenetet követtem. A nyolczszor acylezett redukáló diszaccharidszármazékok (pl. oktaacetylmaltoz, tejcukor, cellobióz) jégezetes oldatban, bromhydrogén hatására jól kristályosodó heptacyl-bromszármazékokká alakíthatók,³ miközben a diszaccharidot felépítő két monoszaccharid közötti összeköttetés nem változik. Ezért lehetőknek gondoltam, hogy az ilyen diszaccharidokból származó biozidok jégezetes bromhydrogénnel úgy bomlanak, hogy az acylhalogénvegyületek keletkezzenek, a nélkül, hogy a két monómaradék egymástól szétválna.

A gondolatmenet helyességének megvizsgálása végett, előállítottam néhány új acylezett cellobiozidot (heptaacetylbenzylcellobiosid, heptaacetyl-methylcellobiosid, heptaacetylizobutylcellobiozid és heptaacetyl-phenylcellobiozid) és azokat bromhydrogén hatásának vetettem alá jégezetes oldatban. A reakciókeverékből mindegyik esetben sikerült minden különösebb nehézség nélkül az acetobrómcellobiozt kristályos alakban és jó termeléssel elkülöníteni. Ezek a kísérletek bizonyítják, hogy valóban a glükózidkötésnél történt a bomlás, és eközben a diszaccharid hydrolizist nem szenvedett.

Igy pl. a heptaacetyl-benzylcellobiozid bomlása következő egyenlettel jellemezhető:



A módszer használhatóságának megismerésére megkísértem a tetraacetyl- β -methylglükózidnak és a tetraacetylsalicinnak bontását is. Az első esetben nem sikerült ugyan az acetobrómglükózt kristályosan kinyerni, de

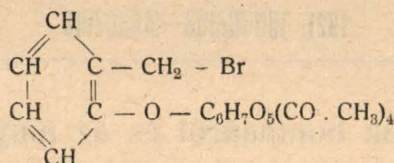
¹ Dolgozat a Kir. József-Műegyetem szerves-chemiai intézetéből.

² A dolgozat kísérleti része megjelent a Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 53. köt., 996—1006. l. (1920).

³ Emil Fischer u. Géza Zemplén. Berichte der Deutsch. Chem. Gesellschaft, 43, 2537 (1910).

a reakciókeverék calciumcarbonáttal, majd alkoholos-vizes alkalival való elszappanosítás után az oszazonpróbánál nagy mennyiségű phenylglükoszazont adott, jeléül annak, hogy a reakció a kívánt irányban ment végbe.

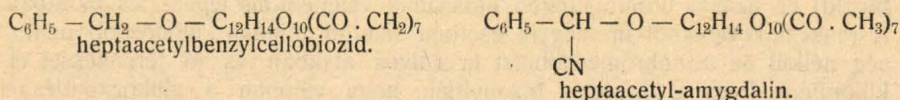
Egész más eredményt szolgáltatott a tetraacetylsalicin. Ez az anyag brómhydrogénés jégeczetben nem oldódik. A jelenség oka az, hogy a brómhydrogén hatására a saligininmaradék szabad alkoholos hydroxylját bróm helyettesíti, és keletkezik tetraacetyl-salicinbromid:



A brómtermék a reakciókeverékben olyan nehezen oldódik, hogy azonnal reáakódik a változatlan tetraacetylsalicinra, és ezért nem kapható egyöntetű eredmény. Ha azonban tetraacetylsalicint előzetesen chloroformban oldjuk, és azután elegyítjük a brómhydrogénés jégeczetrel, akkor a reakciókeverékből jó termeléssel különíthető el a kitűnően kristályosodó fent említett brómtermék. Ha a bromhydrogénhatást hosszabb időre terjesztjük ki, a brómtermékből sokkal kevesebbet lehet elkülöníteni, ellenben az anyalúgok rendszeres elszappanosítás után phenylglükoszazont nem adnak az oszazonpróbánál. A kísérlet bizonyítja, hogy az említett körülmények között vagy a brómtermék, vagy annak bomlástermékei keletkeznek, szőlőcukor azonban nem.

A jó eredmények, melyeket a cellobiozidok bontásánál elértem, arra készítettek, hogy megvizsgáljam, vajjon az amygdalin heptaacetylvegyülete miképpen viselkedik jégeczetben oldott bromhydrogénnel szemben. Azt vártam volna, hogy egyrészt a bromphenylecetsavnitril, másrészt pedig az amygdalinnak megfelelő bióznak acetobromvegyülete keletkezzék.

Azért vártam kedvező eredményt, mert a heptaacetylbenzylcellobiozid és a heptaacetylamygdalin, amint azt a következő képletek mutatják, hasonló szerkezetűek:



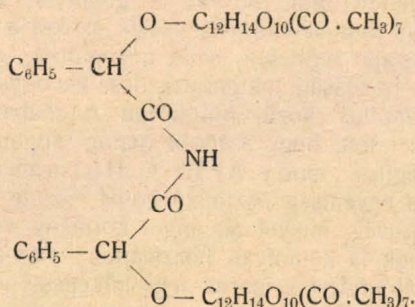
A kísérletet a körülmények sokszoros megváltoztatásával ismételttem, azonban a reakciókeverékből, daczára nagy fáradásaimnak, nem sikerült kristályos terméket elkülöníteni. Vagy változatlan heptaacetylamygdalint, vagy pedig amorph bomlástermékeket kaptam. Utóbbiak ugyan halogéntartalmúak voltak, de elszappanosításuk után diszaccharidoszazonokat előállítani belőlük nem lehetett.

Arra gondolva, hogy talán a cyancsoport jelenléte okozza a nehézségeket, igyekeztem nitrogénmentes amygdalinszármazékot előállítani és azt a bomlásnak alávetni. Az amorph amygdalinsav, mely a szintén amorph heptaacetylamygdalinhoz vezet, nem adott a bontáskor elkülöníthető és tisztítható termékeket.

Megkísértem tehát a nitrilcsoportot úgy kiküszöbölni, illetőleg nitrogénmentesíteni, hogy kristályos termékhez jussak. Mikor már minden lehető

elkövettem és negatív eredményt kaptam, próbáltam meg a Pinner-féle¹ eljárást, mely a nitrilek elszappanosítása alkalmával más esetekben már kitünő eredményeket szolgáltatott.

A heptaacetylamygdalin chloroformos oldatban abszolút alkohol jelenlétében gázalakú sósav hatására olyan terméket ad, mely vízzel elbontva, jó termeléssel szolgáltat egy nehezen oldódó, magas olvadáspontú, kitünően kristályosodó amygdalinszármazékot. Az elemzés, a molekulaszám meghatározás és tulajdonságai alapján ez a vegyület minden valószínűség szerint két molekula hétszer acetylezett amygdalinsavnak az imidja, és következő szerkezetű:



A vegyület neve tetradekaacetyl-di-amygdalinsav-imid. A kísérleti körülmények bármilyen változtatásával más terméket, mint ezt, kristályos alakban elkülöníteni nem sikerült. A diamygdalinsavimid keletkezése elképzelhető anélkül, hogy előbb nitrilcsoport alkyléstercsoporttá alakulna. Éppen ezért megismételtem ugyanezt a kísérletet, de alkohol nélkül. Így változatlan heptaacetylterméken és teljes bomlástermékeken kívül egyebet elkülöníteni nem tudtam. A termék elszappanosítása amorph, vízben és alkoholban könnyen, de éterben nehezen oldható vegyülethez vezetett.

¹ A. Pinner, Die Iminoäther und ihre Derivate. Berlin, 1892.

Néhány észrevétel chemiai iparunk fejlődésének előfeltételeihez.¹

Irta: Zechmeister László.

Chemiai iparunk súlyos rázkódtatásokon ment keresztül. Keletkezése egy letűnt korszak virágzási idejére esik, mely a gazdasági egyesülés és a korlátlan árucserre jegyében állt és az egész Föld nyersanyagaival rendelkezett. Az európai országokat egybefűző kapcsolatok és az óramű pontosságával működő forgalmi eszközök, az ipari tevékenységnek majdnem korlátlan lehetőségeket nyitottak. Ha volt is átmenetileg baj vagy zökkenés, az egészséges gazdasági szervezet gyors vérkeringése csakhamar behegesztette a sebeket. Ugy látszott, hogy az egész művelt világ ipara lassankint egy gazdasági egységbe fog tömörülni, mely az egyes cikkeket ott termelteti és ott finomítja, ahol legalkalmasabbak hozzá az előfeltételek, a kész árukat pedig az egész emberiség rendelkezésére bocsátja. A chemiai ipar jelen-

¹ A chemia-ásványtani szakosztály 1920. nov. 30-i ülésén tartott előadás.

tekeny részére ez a gondviseléstől kiválasztott termelési terület a német birodalom volt; ott a rendszeres tudományos kutatás meghozta gyümölcseit, a tudomány megtermékenyítette az ipart és az ipar a kapott szellemi javakat értékükben megsokszorozva adta vissza a nemzetnek.

A hadüzenettel ez a korszak lezárult és megindult egy folyamat, melyet a *gazdasági egységek felaprózódásának* nevezhetnénk. Az életösztön mindkét hadviselő csoportot arra kényszerítette, hogy saját területén iparkodják az összes vegyi anyagokat előállítani vagy pótolni, tekintet nélkül a termelési mód hasznothajtó voltára. De még ez a kétfelé válás sem volt elég, hanem mindenütt utat tört az a gondolat, hogy a jövő alakulása bizonytalan, és hogy valamely ország csakis azokra a javakra számíthat biztosan, a melyeket saját területén, saját anyagaiból, saját erejével állít elő. Ily módon Európa gazdasági berendezkedése kis egységekre töredezett szét.

Az *entente-államok* közül különösen Angliában, a kormány messze-menő intézkedéseket tett, hogy a többi iparág mögött elmaradt, synthesisen alapuló ipart fölsegítse, amely A. W. v. Hofmann távozása óta nélkülözte egy hatalmas egyéniség ösztönző erejét. Szinte kimeríthetetlen a szellemi és anyagi segítség, melyet az angol kormány vegyi iparának nyújtott. Az Egyesült-Államok is komolyan hozzáálltak; már az első háborús évben megkísérelték kátrányfesték-iparuk teljesítőképességét, az elhanyagolt iparágakat felkarolták és a tudományos kutatás erélyes támogatásával újból fölvtették elődeik abbahagyott munkáját, akik 1792-ben a világ első kémiai társaságát alapították. A japán vegyi ipar is eredményeket ért el; a japán salvarsan 1917-ben egészen európai Oroszorszáig eljutott.

Németországban a kémiai ipar terén nagy teljesítményeket idézett elő a nyersanyaghiány és maradandó becsű fölfedezésekre vezetett. A Haber-féle ammonia-synthesis erőteljes kifejlődése az egész Föld nitrogén-gazdálkodásának eltolta a mérlegét. Az acetylen átalakítása eczetsavvá és acetonná fontos organikus termékek előállítását közvetítette szervesetlen kiindulási anyagokból. A nagy olvasztók szénsavban dús gázaival, amelyek eddig veszendőbe mentek, megkísérelték, hogy a széndioxyd részleges nyomásának emelése útján, a hasznos növények assimilatiós munkáját fokozzák s így az ültetvényeket légnemű anyagokkal is trágyázzák. A Beckmann-féle feltárási eljárás a szalmát is teljes értékű takarmánnyá tette, Connstein és Lüdecke pedig a zsiroktól függetlenül állítja elő a glycerint, egyszerűen úgy, hogy a szeszes erjedésnél lejátszódó reakció-sorozatot nátrium-sulfit hozzáadásával más irányba tereli.

E genialis fölfedezések mellett azonban ezerszámra teremtek az érték-telen, sőt tudatos csaláson alapuló eljárások, úgy hogy végeredményben az úgynevezett „Ersatzwut“-nak ez a korszaka szomorú emlékünkből fog megmaradni.

Magyarország fiatal kémiai iparát az Európában végbemenő gyors átalakulások teljesen készületlenül találták. A háború kitörése után annak a követelménynek megfelelően kellett berendezkednünk, hogy csak a monarchiában található nyersanyagokat és fegyártmányokat dolgozzuk fel. Karbolsavat Bécs, chlórt Torda és Aussig, savakat Aussig, oleumot Zsolna szállított, míg a gyógynövényeknek a Felvidék, Erdély és Bosznia volt bőséges forrása. Alig állandósult azonban az új helyzet, amidőn a nyersanyag-beszerzés lehetősége az ország területére szorult, majd pedig — Magyarország felदारabolásával — még inkább redukálódott, mert a léghijjisan

elzárt új határvonal az elszakasztott részekben levő nyersanyagforrások és a többnyire központi fekvésű feldolgozó gyáraink közé került. Így éppen akkor, amidőn időszzerű lett volna, hogy a béke viszonyaihoz alkalmazkodó vegyi iparunk újjáépítésére az első intézkedéseket megtegyük, elvesztettünk úgyszólván mindent, amire számításainkat alapítani akartuk. Nincs konyhasó, szódánk, chlórunk és sósavunk, nincs methyalkoholunk, ecetsavunk és acetonunk és — eddig legalább — meghiusult az a remény is, hogy a kis Magyarországon új földgázforrást nyithassunk meg, melyből a közel jövő ipara bőséges és olcsó üzemi erőt meríthetne.

Ha még a szénhiányt is tekintetbe vesszük, felmerülhet a kérdés, hogy ilyen mostoha körülmények között *egyáltalán lehetséges-e vegyi ipart teremteni, vagy hogy tiszta földmivelő államnak kell-e maradnunk?*

A kérdést azonban így feltenni nem szabad, mert bizonyos chemiai iparágak elejtése egyenesen létünket veszélyeztetné, még akkor is, ha gazdasági életünk súlypontja a földmivelésre esnék. Okvetlenül elő kell állítanunk legalább is *mindazokat a vegyszereket, melyekre a mezőgazdaságnak közvetlen szüksége van*: a talaj megtermékenyítésére, a növénybetegségek leküzdésére, kártékony állatok irtására, a vetőmagvaknak, továbbá a félkész- és kész tápszereknek konzerválására. Ugyanilyen elengedhetetlen követelmény, hogy *mezőgazdaságunk egyes nyerstermékeit, a szeszt, a cukrot, az olajokat itthon finomítsuk és itthon dolgozzuk fel.* A külföldről függetlenül állítandók továbbá elő ember és állat részére a legfontosabb *gyógyszerek, mosdó-, mosó- és fertőtlenítő anyagok*, hogy járvány, háború, vagy blokád esetén, legalább a közegészségtan legelemibb követelményeinek megfelelhessünk. Ugyancsak tovább kell fejlesztenünk az összes már *meglévő, különleges gépekkel felszerelt ipartelepeinket és a legmodernebb eljárásokkal fel kell dolgoznunk az ország területén szinte maguktól felkínálkozó nyersanyagokat*, amelyek különben nemzetgazdaságunkra nézve elvesznének; ilyen nyersanyagok — hogy csak néhány típusos példát említek — a csontmaradékok, a barnaszénkátrány, az illatszer- és a gyógynövények.

Első pillantásra ez a terjedelmes program szűkös körülményeink között megvalósíthatatlannak látszik. Van azonban Európában egy állam, mely törekvéseinkben mintaképül szolgálhat és ez Svájc. Svájc és Csonka-Magyarország ipargazdasági helyzete — ez az állítás ma talán paradoxnak hangzik — messzemenő hasonlóságot mutat. Közös vonásaik: a kis terület, a központi fekvés (az egyik Kelet-, a másik Nyugat-Európa centruma), a négy országgal érintkező rövid határvonal, végül a chemiai nyersanyagoknak és a szénnek csaknem teljes hiánya. Svájc rendelkezésére áll ugyan jelentékeny vízierő, másrészt azonban az ország területének 40%-a mindenféle művelésre alkalmatlan és élelmiszerbevitelre szorul. A svájci nép mégis virágzó chemiai ipart teremtett, szerves festék-kivitele $\frac{1}{9}$ -ede a Németországnak, Svájcban tehát kétszer annyi kivitt festék esik minden lakosra, mint a német birodalomban.

Ezt a meglepő eredményt Svájc részben kitünő iskoláinak, és szellemi tőkájének köszönheti; ott megvalósult az, amit Le Châtelier a tudós és a műhely intim egyesülésének nevezett.

Különösen fontos, talán döntő volt azonban Svájc vegyi iparának felvirágzására, hogy a vezető körök korán felismerték az egyetlen járható utat: mindent elkövettek, hogy *a gyárak könnyen és olcsón juthassanak nyers-*

anyagokhoz, a készgyártmányok beözönlését lehetőség szerint fékeztek és az ország ipari fennállását a nyersanyagok nemesítésekor keletkező érték-többletre alapították. Egyszóval Svájc *feldolgozó* állam lett.

Magyarország chemiai iparát csak ugyannerre a gondolatra támaszkodva lehet kifejleszteni. A siker nagyrészen attól függ, hogy a *nyersanyag-behozatal* megkönnyítésével kívánatos-e tudjuk-e tenni a vállalkozónak, hogy a feldolgozást, illetve finomítást éppen a mi területünkön végezze. Az állam részéről új intézkedésekre, a régi vámpolitika gyökeres megváltoztatására van szükség, minthogy a háború előtt majdnem semmi finomipar sem volt a monarchiában s így a vámok főleg a meglevő nyersipart védték, ma pedig, — éppen ellenkezőleg, — a finomipar fejlesztésére kell beállítódnunk.

Hirtelen bekövetkező nagy gazdasági rázkódtatások után rendesen hosszabb időre van szükség, míg az új feladatokat világosan felismerik s a konkrét intézkedéseket a változott viszonyokhoz szabják. Így állott elő nálunk az a fenyegető helyzet, hogy a behozatali vámok terén még nem történtek meg a szükséges reformok és hogy nem egy vámtétel a magyar chemiai ipar érdekeit sérti, mert az annyira szükséges nyersanyag-behozatalt nem serkenti, hanem gátolja.

A mai ferde helyzet úgy keletkezett, hogy az érvényben levő szerződéses *vámtarifa*, mely erős német befolyás alatt készült, ma is sok tekintetben nem a mi iparunk, hanem a német synthesisen alapuló ipar érdekeit védi. Békében a Németországból behozott nyersanyagokra aránylag magasak voltak a vámok, míg a kész vegyületek legtöbbjénél a kg-onkinti vám 40 fillért nem haladhatott meg. Ehhez járult, hogy a nyersanyagok szállítását Németország megszorította és nem egyszer nagy pénzbüntetéseket kötött ki, hogy egyes nyersanyagokat bizonyos cikkekre feldolgozni ne lehessen. Újabban azután a magyar állam a békeérték húszszorosára emelte fel a vámtételeket. Egy konkrét példa mutatja meg legjobban, mi lett ennek a következménye?

Az, aki 1 kg kész *morphint* hoz be, kg-kint 8 K vámot fizet, azonban azt, aki a nyers ópiumot hozza be, 72 koronás vám terheli. Minthogy az ópium 10% morphint tartalmaz, ugyanazért a morphin-mennyiségért kilencszer akkora vámot szed a magyar állam, ha az alkaloidot nyersanyag alakjában hozzák be és itt dolgozzák fel, mintha a kész gyógyszert hozzák be és nálunk csupán eladják.

Nézzünk más példát: *acetylsalicylsav* előállításával több magyar gyár foglalkozik. Az 1 kg kész gyógyszer előállításához szükséges összes nyersanyagokat (amelyek Angliából beszerezhetők), az állam kb. 70 K vámmal sújtja, de a Németországból importált kész aspirin kg-ját csak 8 K vám terheli.

Tarthatatlan állapotok ezek, amelyek senkit sem ösztönöznek arra, hogy termelő tevékenységét nekünk szentelje. Ha ilyféle intézkedések állandóan érvényben maradnak, akkor nagy kérdés, hogy vegyi iparunk, annyi más nehézség mellett, evvel az akadálylyal is meg bír-e küzdeni. Nincs kizárva, hogy elcsenevészedik ez az iparág és Magyarország a külföldi cikkek eladási piaczává süllyed. Nagyon kívánatos lenne tehát, hogy a nyers- és készanyagok behozatali vámját céltudatosan szabályozzák. Hire jár, hogy ilyen intézkedéseket terveznek is. Ezeknek azonban a való élet alapos ismeretére kellene támaszkodniok, hogy eltűnjék sok apró értelmetlenség, amelyekre szintén szeretnék itt felhozni egy példát.

Az országban nagyon kifogyott külföldi üvegárúk után húszszoros vámot szednek, de ha az üveg véletlenül barna, akkor hatvanszoros a vám, mert a barna üveget fényűzési cikknek tekintik. Mármost barna üvegben kell például a narcosis céljaira

szolgáló chloroformot és aethert tartani s így ezeknek az üvege is fényűzési vámot fizet, holott miféle fényűzés az, ha az embert műtét előtt elbódítják?

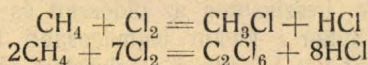
A bénítólag ható vámtételeken kívül, feldolgozó vegyi iparunk még egyéb, *általánosabb természetű nehézségekkel* is küzd, amelyekben jelenleg nem lehet még segíteni; értem a forgalmi eszközök csökkent teljesítőképességét, a szállítás megbízhatatlanságát és a fuvar állandó drágulását. Éppen a chemiai ipar terén, kivált azonban a gyógyszergyártásban, gyakori jelenség, hogy a nyersanyag súlya a készárú súlyával nagyon kedvezőtlen arányban van. 10,000 kg atropa belladonna behozatalához egy waggon kell, a fuvar nagy összegekbe kerül. Ugyanebből a nyersanyagmennyiségből azonban csak 25 kg kész atropin lesz, egy kizárólagos bevitelében lehet hozni, a fuvar nem kerül semmibe. Az annyira szükséges bő nyersanyagbehozatal tehát e téren is súlyos akadályokba ütközik s ehhez járulnak még egyéb, egész Középeurópa gazdasági helyzetéből folyó nehézségek, amelyekre e helyen nem kívánok kiterjeszkedni.

Chemiai iparunk kilátásainak mérlegelését megnehezíti, hogy a nemzetgazdaságtan nem kísérleti tudomány és hogy e téren nélkülözzük a következtetéseknek azt az élességét, melyet a természettudományokban megszoktunk. A háború azonban oly mélyen nyúlt bele Európa gazdasági életébe és oly nagy eltolódásokat idézett elő, hogy ezt szinte már egy nagy gazdasági kísérletnek tekinthetjük, talán egy rosszul sikerült vivisectió kísérletnek az egész művelt emberiség testén. Azonban mi chemikusok rendszerint a rosszul sikerült kísérletekből is levonunk bizonyos tanulságokat s magam is csupán ebben az értelemben bátorítottam ezt a néhány hézagos és igénytelen észrevételt előterjeszteni. Ezekből is megérthető, hogy chemiai iparunk jövője teljesen bizonytalan; csak egy bizonyos: külső segítséget nem várhatunk, a mi szorgalmunktól és az intéző körök belátásától függ, hogy lesz-e chemiai iparunk, vagy nem?

A methylchlorid oldhatóságáról.¹

Irta: Dr. Plank Jenő.

Methan és chlorgáz elegyből, segítőenergia hatására, a methan és ethan különböző chlórszármazékai képződnek² mindig hydrogenchlorid kíséretében. Ezek főképpen methylchlorid, methylenchlorid, chloroform, tetrachlor-methan, ethylenchlorid és perchloroethan. Pl.:



Helyesen választott kísérleti feltételek mellett a methan úgy egyesíthető chlorral, hogy hydrogenchlorid mellett főképpen methylchlorid képződik.

A methylchlorid nagyon értékes vegyület, mert belőle, egyszerű eljárással, *teljesen tiszta* methylalkoholt lehet előállítani.³ Miután a methylchlorid mellett sok sósavgáz van, melyet legegyszerűbben vízzel való mosással lehet eltávolítani, szükségessé vált a methylchlorid oldhatósági viszonyainak megismerése. Az irodalomban csak nagyon kevés erre vonatkozó adat talál-

¹ Dolgozat a kir. József-műegyetem általános chemiai laboratoriumából.

² 51111. sz. magyar szabadalom.

³ 75516/1914. sz. magyar szabadalom.

ható, ezért a szükséges adatokat kísérletileg kellett megállapítani. A gázelegy nagy hidrogenchlorid tartalma miatt fontos a methylchloridnak oldhatóságát vízben és különböző töménységű sósavoldatokban megállapítani és a kísérleteket néhány nyomás alatt végzett méréssel kiegészíteni.

Kísérleteimet avval kezdtem, hogy tiszta methylchloridot állítottam elő. Charles E. Groves¹ eljárása szerint visszafolyó hűtővel ellátott lombikba 1 sr. methylalkoholt öntöttem $\frac{1}{2}$ sr. olvasztott zinkchloridra és száraz sósavgázt hajtottam bele. A hűtő felső végéhez két vizes — (a fölös hidrogenchlorid) és két tömény kénsavval töltött mosópalaczkot (a kis mennyiségben képződő methylaether visszatartására) kapcsoltam. Hydrogenchloriddal való telítés után, a lombik tartalmát vízfürdön gyengén melegítettem; rövid idő múlva a mosópalaczkokban buborékok mutatkoztak, jelezve, hogy a methylchloridképződés megindult. A még szennyes gázt egyelőre alkoholban nyeltem el, melyből gyenge melegítéssel tetszésszerint szabályozható áramban kiűzhető a methylchlorid. Ezt újból vízzel, mésvízzel és tömény kénsavval tisztítva, jég-sókeverékkel előhűtöttem és szilárd szénsav-aether hűtőkeverékkel cseppfolyósítva, kb. 10 g-os részletekben, előre elkészített üvegcsövekbe forrasztottam. A gáz könnyebb kezelhetősége végett kb. 300 cm³ űrtartalmú, egyik végén zárt, másik végén Desaga-szelephez illő csavarmenttel ellátott aczélcsővet (kis bombát) használtam. Ebbe tettem egy folyós methylchloridot tartalmazó üvegcsövet, a nyomáscsökkentő szelepet rácsavartam és a levegőt szivattyúval eltávolítottam. A légritkítást többször ismételttem (mindig methylchloriddal töltve a bombát), gyenge melegítéssel elősegítettem, majd a szelepet elzárva, rázással eltörtem az üvegcsövet. A bombában így kb. 4 atm. nyomás alatt levő gázzal rendelkeztem.

Az oldhatósági méréseket két csoportba osztottam: 1. légköri nyomás alatt különböző hőmérsékleten; 2. szobahőmérsékleten különböző nyomás alatt.

A légköri nyomás alatt végzett kísérletekhez használt készülék leglényegesebb része egy Bunte-féle büretta volt, bő köpenycsőben. A bürettát és nivőcsövet higanynal töltöttem és közvetlenül a mérőcső mellett hőmérőt helyeztem el. A köpenycső két végén, alul a víz bevezetéshez, felül az elvezetéshez üvegcsöveket alkalmaztam. Állandó hőmérséklet elérése végett refraktometerhez tartozó, nyomás-, vízszinszabályozó és melegítő berendezést használtam.

Az oldhatósági méréseknél úgy jártam el, hogy a bombából a büretta felső csapján, a nivőcső egyidejű súlyesztésével, methylchloridot bocsátottam be, leolvastam térfogatát, beszivattam az oldószert és azután megindítottam a melegvíz keringését. Mikor a kívánt legmagasabb hőmérsékletet elértem, vártam, míg a gáz a hőfokot fölvette és leolvastam térfogatát. Most ugyancsak a felső csapon bocsátottam be az oldószert és megint vártam, hogy az a gázzal azonos hőmérsékletű legyen. A nivőcsövet közben többször emeltem és visszaengedtem, míg térfogatváltozás már nem mutatkozott. A megmaradt gáz, az oldószert és a gáz eredeti térfogatából, a hőfok és barometerállás leolvasása után kiszámítottam, hogy mennyi gáz oldódott. A mérés befejezése után a melegítő berendezés lámpáját lejjebb csavartam és alacsonyabb hőmérsékleten folytattam az elnyelés meghatározását.

Vízzel végzett kísérleteimnél az eredmények kiszámításához szükséges

¹ Liebigs Annalen 174, 378. (1874).

vizgőz-tensio táblázatban rendelkezésemre állott, de különböző töménységű sósavoldatoknak gőztensióját különböző hőmérsékleten adatok híján, meg kellett határoznom. E célra is a fentebb leírt készüléket használtam. Most gáz helyett levegőt, azután a kívánt töménységű sósavoldatot bocsátottam a burettába és a térfogatnövekedésből következtettem a gőztensióra. Ezekhez a kísérletekhez egyszer-, kétszer-, hatszor- és tizenkétszer normális sósavoldatokat használtam.

A víz és ilyen oldatok gőztensiói, higany milliméterben 0^0 és 760 mm nyomásra átszámítva következők:

t^0	víz ¹	n	$2n$	$6n$	$12n$
20	17.40	9.0	4.1	0.3	148.9
30	31.55	20.9	17.2	5.2	193.8
40	54.97	43.1	39.3	15.5	306.2
50	92.17	79.2	69.9	33.2	(45.5 ⁰ .on 400)
60	149.21	127.1	108.5	58.9	
70	233.79	189.4	156.4	92.5	
80	355.47	264.8	214.7	138.3	

Ezen adatok felhasználásával kiszámíthattam a mérési eredményeket, melyek vízre és a fenti sósavoldatokra vonatkozólag következők:

t^0	víz	n	$2n$	$6n$	$12n$
20	2.86	2.44	2.60	2.44	2.39
30	1.95	1.68	1.97	1.87	1.17
40	1.40	1.26	1.55	1.40	(38.5 ⁰ .on 0.19)
50	1.05	0.96	1.20	1.0	
60	0.76	0.75	0.94	0.72	
70	0.61	0.61	0.78	0.53	
80	0.52	0.56	0.67	0.43	

A két táblázat adataival szerkesztett tensio-, illetőleg oldhatósági görbék sokkal szemléltetőbbek.

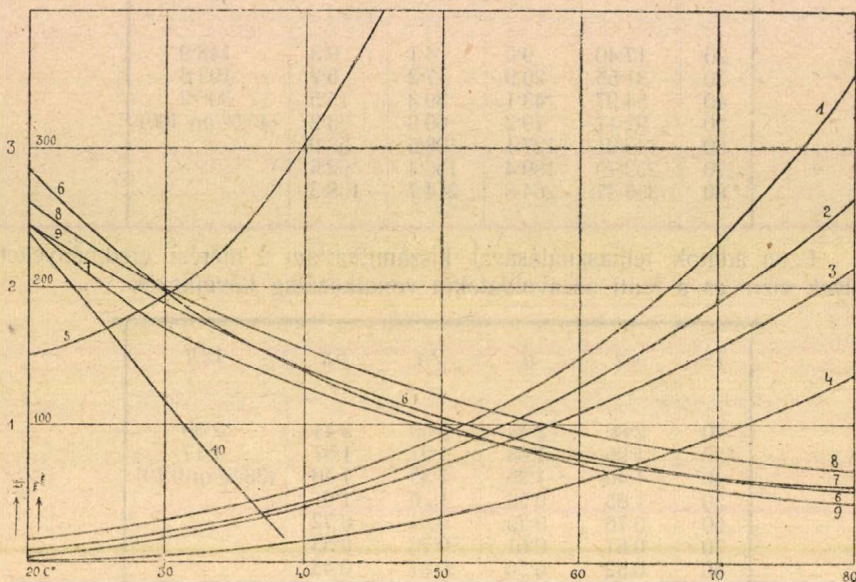
1. sz. görbe: A vizgőz tensiója.
2. " " Egyszer normális sósavoldat gőztensiója.
3. " " Kétszer " " "
4. " " Hatszor " " "
5. " " Tizenkétszer " " "
6. " " A methylchlorid oldhatósága vízben.
7. " " " " egyszer normális sósavoldatban.
8. " " " " kétszer " "
9. " " " " hatszor " "
10. " " " " tizenkétszer " "

Ha a tensio-görbéket figyeljük meg, láthatjuk, hogy az egyszer-, kétszer és hatszor normális sósavoldatok gőztensiója a víz gőzénél kisebb, ille-

¹ Landolt-Börnstein: Ph. Chem. Tab. III. kiad. 119–120. 1.

tőleg annál kisebb, mennél több hydrogenchloridot tartalmaznak. Ez a jelenség azt mutatja, hogy ezek *valódi oldatok*, mert a gőztensio a feloldott anyag mennyiségének növekedésével csökken. A tizenkétszer normális oldat már nem valódi oldat, hanem sósavoldat és sósavgáz elegye, melyből melegítéssel az absorbeált gáz egy része felszabadul. Innen a nagy tensio és ezért készülékemmel, 12 n. sósavoldattal dolgozva, 45 C^o-on túlmenni nem tudtam.

Hasonló nagy eltérés mutatkozik az oldhatóságot mutató görbéknel. Míg vízben, egyszer, kétszer és hatszor normális sósavoldatokban a methylchlorid oldhatósága nem mutat nagy különbséget, addig a 12 n. sósavoldat esetében a görbe nagyon meredek. Ez azt jelenti, hogy a methylchlorid oldhatósága a hőmérséklet emelkedésével rohamosan csökken.



A második, kiegészítő kísérletsorozatot szobahőmérsékleten, kb. 18 C^o-on, különböző nyomás alatt végeztem. A nyomást nem változtathattam tág határok közt, mert a methylchlorid 20 C^o-on már 4.83 atm. nyomás alatt cseppfolyósodik.¹

A kísérleti berendezést itt is lehetőleg egyszerűnek választottam. Egy U-alakú, hosszúszerű, vastag falú üvegcsövet alkalmaztam, melynek egyik vége be volt forrasztva, másik vége megszükitve és bordázva, hogy gummicövet lehessen ráhúzni. A zártvégű szár alsó részéhez (a hajlás elején) forrasztott, a szárhoz kb. 130^o-nyi elhajlással, pontosan köszörült, erős üvegcsap kiegészítette a készüléket. A nyomást Desaga-szeleppel ellátott acélpalaczkban levő nitrogénnel idéztem elő, a nyomás mérésére a bomba és U-cső közé higanymanometert iktattam; az összekötéshez vastagfalú gummicöveket használtam, melyek erős vászonba voltak szorosan bevarrva; a csővégeket a készülékre rádróztam.

Az U-csövet először száraz higanyal töltöttem meg, buboréktól men-

¹ Landolt-Börnstein: Ph. Ch. Tab. III. kiad. 138. I. (Regnault).

tesen, majd a kis bombából az üvegsapon át, a zárt szárba methylchloridot bocsátottam. A nivót kiegyenlítve, a gáz térfogatát leolvastam, majd ugyancsak az üvegsapon át az elnyelő folyadékot szoritottam be és ennek térfogatát is leolvastam. Most a készülék másik szárát teljesen megtöltöttem higanyval, összekapcsoltam a manometerrel és bombával és a nyomáscsökkentő-szelep lassú nyitásával óvatosan nyomás alá helyeztem a gázteret. Kísérleteimnél elnyelő folyadékként vizet, methylalkoholt és 25 Bé⁰-os mésztejet használtam.

A mérések végrehajtásához csak a methylalkohol esetében mutatkoztak nehézségek. A methylchlorid ugyanis methylalkoholban nagyon jól oldódik és így a gáz nagy része a bejuttatott methylalkoholban már légköri nyomás alatt feloldódott. Ezen úgy segítettem, hogy a methylalkohol beszorítása után megvártam, míg légköri nyomás alatt már több methylchlorid nem oldódik, a térfogatot leolvastam és a szárát újra megtöltöttem gázzal; azonban így is csak 2 atm. nyomást tudtam alkalmazni, mert addig az egész gáz feloldódott.

Eredményeim következők:

Nyomás	H ₂ O	CH ₃ OH	25 B ⁰ mésztej
Légköri	3·2	25·9	2·8
1 atm.	5·2	44·5	3·4
2 „	6·5	49·0	4·1
3 „	7·9	—	5·1
4 „	9·3	—	6·2

Mészfej esetében 5 atm. nyomás alatt a cseppfolyós methylchlorid mint kisebb fajsúlyú réteg különvált.

Néhány új benzolsulfosav-ester.¹

Irta: *Földi Zoltán.*

Néhány új morphin-aether előállítására szükségem volt egy-két alkoholnak eddig ismeretlen sulfosav-esterére, mint alkylező vegyületre és ez alkalommal a sulfosavesterek eddig ismertett előállítási módjait általános használhatóságukra nézve kritikai vizsgálatok tárgyává tettem. Legelőször Krafft és Roos² állítottak elő sulfosav-estereket, oly módon, hogy a sulfochlorid és a nagy fölöslegben vett alkohol elegyét állni hagyták, míg a sulfochlorid szaga eltűnt. Ez legjobb esetben 3—4 nap alatt következik be, de legtöbbször hetek múltán, úgy hogy ez az eljárás legfőljebb a telített alifás alkoholoknak néhány első tagjánál, a methyl-, aethyl-, propyl-alkoholoknál alkalmazható. A magasabb homologoknál e reakció sebessége oly kicsi, hogy a vegyfolyamat teljes lefolyásához több hét, esetleg hónap szükséges. Ez az amúgy sem nagy reakciósebesség még inkább csökken akkor, ha halogent viszünk be a telített alifás alkoholokba, olyannyira, hogy

¹ A „Chinoin“ gyógyszer- és vegyészeti termékek gyára r.-t. laboratóriumában készült dolgozat.

² Krafft és Roos, *B.* 25, 2255 (1892).

már az alacsonyabb molekulásúlyú tagok halogenszármazékai is csak nagyon tökéletlenül esterifikálhatók a Krafft és Roos-féle módszerrel.

A reakció teljes lefolyásához szükséges hosszú idő nem rövidíthető meg azval, hogy a reakciót magasabb hőfokon végezzük. A sulfosav-esterek ugyanis a carbonsav-esterektől lényegesen különböznek; az előbbiek alkoholokkal szemben magasabb hőfokon nagyon reakcióképesek, amennyiben a szabad sulfosav keletkezése közben aetherok képződnek.¹ A sulfochloridnak főleg alkohollal való melegítése tehát nem esterhez, hanem túlnyomólag sulfosavhoz és aetherhez vezetne. A sulfosav-esterek eme viselkedése nemcsak a benzolsulfosav, hanem a naphtalin- és anthracensulfosavak estereire is jellemző.² Úgy látszik azonban, hogy megfelelő substitúcióval egyes naphtalinsulfosav-estereknek reakcióképessége annyira lecsökkenthető, hogy a reakció gyors kivételre magasabb hőfokot is használhatunk. Így pl. Erdmann és Süvern³ az 1-nitro-naphtalin-8-sulfosav methyl-esterét úgy állították elő, hogy az 1-nitro-naphtalin-8-sulfochlorid methylalkoholos oldatába forralás közben számított mennyiségű natriummethylat-oldatot csöpögtettek. Emez eljárás speciális esetekben, mint pl. az előbbi, quantitativ termelésre vezet, általánosan azonban nem használható, mert számos alkoholnak alkoholátja nehezen vagy egyáltalán nem hozzáférhető. Ilyen alkoholok pl. a halohydrinek.

Ferns és Lapworth,⁴ kik a sulfosav-esterek előállításával kimerítően foglalkoztak és az előttük ismeretes eljárásokat vizsgálat tárgyává tették, az előbbi módszerekhez még egy harmadikat soroztak. Ez abban áll, hogy a sulfochlorid és alkohol elegyéhez harmadrendű amin (pyridint, dimethylanilint) adnak. A harmadrendű amin jelenléte azért előnyös, mert a reakció egyik termékét, a sósavat megköti és így egyrészt az egyensúlyt kedvező irányban eltolja, másrészt a reakció tartalmát jelentékenyen megrövidíti. Sajnos azonban, alkalmazhatóságának területe e két kutató szerint is igen korlátolt. Ha ugyanis az előállítandó sulfosav-ester nagyon reakcióképes, akkor előállítására harmadrendű aminet használni nem célszerű, mert a képződött ester a még le nem kötött aminra negyedrendű sók képződése közben hat. Erre vonatkozó kísérleteim mutatták, hogy a sulfosavester reakcióképessége harmadrendű aminokkal szemben annál nagyobb, minél nagyobb az ester szappanosodási sebessége, azaz minél nagyobb az ester képződési sebessége is. (Tudvalevőleg minél nagyobb az esterificatio sebessége, annál nagyobb az elszappanosodás sebessége is.) Ily módon Krafft és Roos, és Ferns és Lapworth eljárásai kiegészítik egymást, amennyiben a telített alifás alkoholok alacsonyabb molekulásúlyú tagjainál az előbbi, a magasabb homologoknál viszont az utóbbi két kutató eljárása jobb.

Ha az esterképződés sebessége kicsi, mint pl. a halohydrineknél, akkor harmadrendű amin jelenléte sem használ. Ebben az esetben az esterképződés gyors véghezvitelére szervesetlen bázishoz, legcélszerűbben tömény vizes alkáliához kell folyamodnunk. Azt találtam, hogy a Schotten-Baumann-féle módszer nemcsak az alifás telített alkoholok estereinek előállítására alkalmas, hanem jól használható a halohydrinek sulfosav-estereinek előállítására is. Tapasztalatom annál meglepőbb, mert egyrészt a

¹ Krafft és Roos, *B.* 26, 2823 (1893).

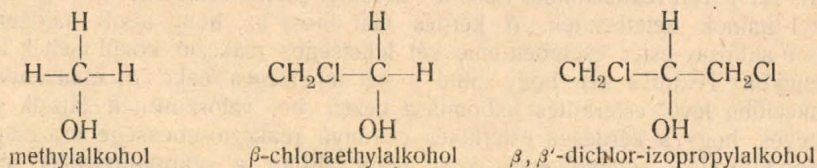
² Heffter, *B.* 28, 2261 (1895).

³ Erdmann és Süvern, *A.* 275, 245 (1894).

⁴ Ferns és Lapworth, *Soc.* 101, 273.

halohydrinek alkáliakkal simán alkylenoxydokat adnak, úgy hogy ez a reakció az alkylenoxydok előállítására is használatos, másrészt e reakció sebessége, legalább az egyszerűbb halohydrineknél (glykolchlorhydrin, glykolbromhydrin, symm. glycerindichlorhydrin) nagyon nagy.¹

Így az előbbi három halohydrin benzolsulfosav-esterét állítottam elő és reakcióképességük, elsősorban szappanosodási sebességük tekintetében összehasonlítottam a telített alifás alkoholok benzolsulfosav-estereivel. Azt találtam, hogy a halohydrineknél mind az ester-képződés, mind a lúgos elszappanosítás sebessége meglehetősen kisebb, mint a megfelelő halogénmentes alkoholok sulfosav-esterénél és a halogének eme reakciót lassító hatása nő a bevitt halogen atómsúlyával és számával. A vizsgált három halohydrin közül tehát leggyorsabban esterifikálódik a glykol-chlorhydrin, lassabban a glykolbromhydrin és még lassabban a symm. glycerindichlorhydrin (β, β' -dichlor-izopropylalkohol). Ugyanez a sorrend érvényes a szappanosodás sebességére is. A halogéneknek e reakciót gátló hatása sterikus okokra vezethető vissza. Amint a methylalkohol methylcsoportjában lévő 3 hydrogen helyébe újabb meg újabb chlormethyl-csoportokat viszünk, a sulfosav-esterkötés szappanosodási sebessége rohamosan csökken:



Míg a methylalkohol-benzolsulfosav-estere már híg alkali-hydroxidoldattal is rendkívül könnyen elszappanosítható, addig a β, β' -dichlor-izopropylalkohol benzolsulfosav-estere az alkohol-csoporthoz viczinálisan elhelyezett két chloratom sterikus hatása következtében szappanosító hatásokkal szemben annyira ellenálló, hogy tömény natronlúggal rövidebb ideig forralva bomlatlanul visszanyerhető.

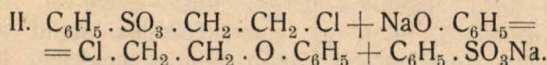
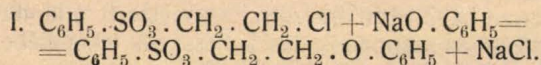
Az előbbi három alkohol benzolsulfosav-esterének szappanosodási sebességét ezideig számszerűleg pontosan összehasonlítani nem sikerült, mert a szappanosodási sebesség meghatározása elé a molekulában lévő halogen atom nehezen elhárítható akadályokat gördít. Az előbbi halohydrinek sulfosav-esterei u. i. kétféle esterikötést tartalmaznak: sulfosav-esterkötést és haloidsav-esterkötést. Ennek következtében a sebességállandó meghatározásánál mellékreakciók folynak le, melyek a kinetikai állandó számértékét teljesen meghamisítják és amennyiben eme mellékreakciók főreakcióvá válnak (mint pl. a symm. dichlorhydrin esetében), úgy annak meghatározását matematikai nehézségek folytán csaknem lehetetlenné teszik. Mindazonáltal a sebességállandók pontos meghatározására vonatkozó reményeimet nem adtam fel teljesen és ez irányú kísérleteim, Skrabal² hasonló tárgyú reakció-kinetikai munkáira támaszkodva még folynak.

A halohydrinek sulfosav-estereinél még egy megvizsgálásra méltó kérdés merült fel. Eme esterek ugyanis kétféle esterikötést tartalmaznak.

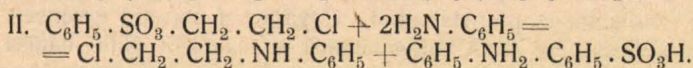
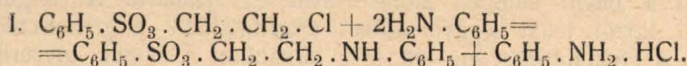
¹ Petrenko-Kritschenko, Konschin, A. 342, 55.

² Skrabal, M. f. Ch. 38, 29, 159, 191, 305 (1917); M. f. Ch. 39, 495, 697, 741, 765 (1918).

Mindkét ester-kötés tudvalévőleg alkalmas arra, hogy phenollokkal alkalikus közegben phenolaetherek képződése közben reagáljanak. Eszerint pl. a benzolsulfosav- β -chloraethyl-ester phenolnatriummal kétféleképpen léphet reakcióba :



Hasonlóképpen aminokkal is kétféle reakció következhetik be :



Az I.-gyel jelzett reakciókban a sósav-esterkötés reagál és oxyalkyl-phenolaethereknek, illetőleg oxyalkyl-aminoknak sulfosav-esterei képződnek, a II.-vel jelzett reakciónál viszont chloralkyl-phenolaetherek, illetőleg chloralkyl-aminok keletkeznek. A kérdés már most az, hogy adott halogentartalmú sulfosav-ester esetében eme két lehetséges reakció közül melyik kerül túlsúlyba. Tekintve azt, hogy mind a két lehetséges reakciót átmenetileg a reakcióba lévő ester-kötés felbomlása vezeti be, valószínűnek látszik az a föltevés, hogy a kérdéses ester-kötés ezirányú reakciósebessége összefügg a szappanosodási sebességével, azaz pontosabban a szappanosodási sebességgel együtt nő. Feitevésem helyesnek bizonyult. Azt találtam, hogy abban az esetben, amidőn a kétféle ester-kötés szappanosodási sebességei egymástól lényegesen eltérnek, a phenolnatriummal mutatott reakció egységes termékhöz vezet, még pedig a kétféle ester-kötés közül az a kötés lép főreakcióba, amelyiknek a szappanosodási sebessége nagyobb. Ha ellenben a kétféle ester-kötés szappanosodási sebességei között nagyobb különbség nincs, az előbbi egyenletekben jelzett mindkét reakció bekövetkezik s ezek közül egyik sem kerül túlsúlyba, úgy hogy komplikáltabb reakciókeveréket kapunk.

Az általam előállított halogentartalmú sulfosav-estereket ilyen irányban vizsgálva, arra az eredményre jutottam, hogy a kétféle ester-kötés szappanosodási sebességének aránya tág határok között változik. Ha a haloidsav-esterkötés szappanosodási sebességét k_1 -gyel, a sulfosav-esterkötés szappanosodási sebességét k_2 -vel jelöljük, akkor a benzolsulfosav- β -chloraethyl-esterekénél $k_2:k_1 = 100$, a benzolsulfosav- β -bromaethyl-esternél $k_2:k_1 = 50$, a benzolsulfosav- β , β' -dichlor-izopropylalkoholnál ellenben $k_2:k_1 = 0.5$. Az itt közölt szám adatok a $k_2:k_1$ hányadosnak csak megközelítő értékét, úgyszólván csak a nagyságrendjét adják meg. (A szám adatok pontos megállapítását később egy különálló dolgozat keretében közlöm.) Pontatlanságuk ellenére is e számok elegendők annak megállapítására, hogy a sulfosav-esterkötés szappanosodási sebessége meglepően csökken, ha a benzolsulfosav methyl-esterében a methylcsoportba nem egy, hanem két chlormethylcsoportot helyettesítünk. Másrészt az is kitűnik, hogy a benzolsulfosav- β -chloraethyl-esterben a sulfosavkötés összehasonlíthatatlanul reakcióképesebb, mint a halogen, amiért ez az ester nagyon alkalmas, hogy közvetítésével

chloraethyl-csoportot vigyünk be a legkülönbözőbb vegyületekbe. Ezzel szemben a β, β' -dichlor-izopropylalkohol benzolsulfosav-esterénél a sulfosavkötés nehezebben bontható meg, mint amily mértékben a chlor lehasítható, úgy hogy e test nem alkalmas a β, β' -dichlor-izopropyl-csoport más vegyületekbe való átvitelére. A benzolsulfosav- β -brömaethyl-ester viselkedésében az előbb említett két ester között áll.

A kísérleti részben leirt sulfosavesterek közül még az allylalkohol benzolsulfosav-estere érdemel meg néhány szót. A benzolsulfosav-allyl-ester a $C_nH_{2n}O$ sorozatba tartozó telítetlen alkoholok sulfosav-estereinek, tudomásom szerint eddig egyetlen ismert képviselője s feltűnő reakcióképessége s labilitása folytán figyelmet érdemel. Reakcióképesség tekintetében a telített alkoholok sulfosav-estereit messze felülmulja. Az allylcsoportnak e nagy befolyása a hozzákapcsolt esterítés reakcióképességére különben nem izolált jelenség; nemcsak a benzolsulfosav, hanem a bromhydrogen allylesterénél is fellép, amennyiben a bromallyl kb. 60-szor reakcióképeőbb, mint a propylbromid (pl. malonesteres és aceteczet-esteres syntheziseknél). Ami azonban a benzolsulfosavasallylt az allylhalogenidektől megkülönbözteti, az a közönséges hőmérsékleten is, de különösen magasabb hőfokon mutatott nagyfokú labilitás. A benzolsulfosavasallyl úgy vákuumban, mint közönséges nyomáson explosioszerű heveséggel bomlik. Sőt a test oly kevésbé állandó, hogy hosszabb ideig el sem tartható. Egy kétéves készítményem sötétbarna, sűrű kenőcsesé változott, majd lassankint kristálykásává alakult. Ez alkalommal sikerült e bomlási folyamat egyes termékeit megállapítanom; e jelenség részletesebb leírásával későbbi közleményben fogok foglalkozni.

Kísérletek.

Benzolsulfosav-allyl-ester ($C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot C_3H_5$).

1 súlyrész benzolsulfochlorid és 1 súlyrész allyl-alkohol keverékébe tömény natriumhydroxyd-oldatot csöpögtetünk erős rázás és hűtés közben és rázógépen addig rázzuk, míg az olajos réteg chlorreakciót már nem ad. Ekkor benzollal hígítva, a benzolos réteget elválasztjuk, vízzel kimossuk, megszűrjük és a benzolt vákuumban ledestilláljuk, de okvetlen 40° -nál alacsonyabb hőmérsékleten, különben az ester megbarnul. Az ester szintelen vagy gyengén sárgás, könnyen mozgó olaj. Az olajat vákuumban próbáltam destillálni, de 180° körüli hőmérsékleten explosioszerű bomlás következett be, mely a lombikot darabokra zúzta. Kémcsőben közönséges nyomáson hevített próba 150 — 170° között hirtelen feketedés, kátrányosodás, heves habzás és barna gőzök fejlődése közben bomlott. Miután még több sikertelen kísérletet tettem, a destillálásról lemondtam, mert az anyag így is tisztának mutatkozott:

0.2340 g anyag: 0.2732 g $BaSO_4$ (Carius).

$C_9H_{10}O_3S$ (198.19). Számított S 16.18,
talált 16.04.

Szappanosítási szám: Számított 283.1,
talált 280.0.

Fajsúlya: $D_4^{15} = 1.166$. Az ester a legtöbb organikus oldószerben oldható, de petrolaetherben és vízben nem.

Benzolsulfosav-β-chloroethyl-ester (C₆H₅ · SO₃ · CH₂ · CH₂ · Cl).

80 g glykolchlorhydrin és 160 g benzolsulfochlorid keverékébe rázás és erős hűtés mellett tömény natriumhydroxyd-oldatot csöpögtettem, míg 3—4 órai rázás után is a reakció lúgos maradt. A további feldolgozás ugyanaz, mint az allyl-esternél. A nyers estert vákuumban desztilláltam; 9—10 mm nyomás alatt pontosan 184^o-nál (nem korr.) forr. Termelés 150 g.

0·3444 g anyag: 0·2206 g AgCl, 0·3682 g BaSO₄ (Carius).

C₈H₉O₃SCl (220·63). Számított Cl 16·07, S 14·53,
talált „ 15·85, „ 14·65.

Az ester teljesen szintelen, kissé nehezen mozgó folyadék. Vízben nem, a legtöbb organikus oldószerben oldható. Fajsúlya: D₄¹⁵ = 1·353.

Benzolsulfosav-β-bromoethyl-ester (C₆H₅ · SO₃ · CH₂ · CH₂ · Br).

62 g glykolbromhydrinből és 88 g benzolsulfochloridból, úgy mint fentebb, 65 g estert állítottam elő. Forrpont 16 mm nyomás alatt 185—187^o; 20 mm nyomás alatt 192^o (nem korr.).

0·2914 g anyag: 0·2090 g AgBr, 0·2598 g BaSO₄.

C₈H₉O₃SBr (265·09). Számított Br 30·15, S 12·09,
talált 30·52, 12·24.

Az ester szintelen, nehezen mozgó folyadék. Fajsúlya: D₄¹⁵ = 1·575. Vízben nem, a legtöbb organikus oldószerben ellenben jól oldódik.

Benzolsulfosav-β, β-dichlor-izopropyl-ester C₆H₅ · SO₃ · CH (CH₂Cl)₂

65 g symm. dichlorhydrinből és 88 g benzolsulfochloridból nyertem 55 g estert. Fp²⁰ = 200—205^o. A szedőben azonnal kikristályosodik. Benzolból hosszú, szintelen tűkben jól kristályosítható. Az anyalúgból petrol-aether kristályosan csapja ki. O. p. 50^o.

0·3474 g anyag: 0·3682 g AgCl, 0·3040 g BaSO₄.

C₉H₁₀O₃Cl₂ (269·11). Számított Cl 26·36, S 11·92,
talált 26·22, 12·02.

A Királyi Magyar Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának 1921. évi január hó 25-én tartott 176. ülése.

Elnök: Ilosvay Lajos.

Jegyző: Plank Jenő.

Jelen van 35 tag és vendég.

Az ülést megnyitó elnök felkéri Földi Zoltánt, hogy: „*Alkylezés arylsulfosavakkal*“ című előadását megtartsa.¹ A tárgysorozat második pontja Ilosvay Lajos előadása: „*A szag és a kémiai összetétel közötti kapcsolatról.*“² Tekintettel az idő rövidségére és a munkában össze-

gyűjtött sok adat miatt elnök felolvassa munkáját.

Ezután elnök a szakosztályi kiadványok árának megállapítását kéri. Hosszabb vita után, melyben Bernauer Lajos, Gróh Gyula, Zemplén Géza és mások vettek részt, 60 koronás árban állapítatik meg a Folyóirat könyv-mellékleteinek ára.

Végül Zemplén Géza a szakosztály nevében köszönetet mond az elnöknek a szép felolvasásért, mely a jelenlévők figyelmét teljesen leköttötte.

¹ Megjelenik a Magyar Kémiai Folyóiratban. — ² Megjelenik a Magyar Kémiai Folyóiratban.

Kivonat a szakosztályok ügyrendjéből.

II. A szakosztályok tagjai.

7. A szakosztályoknak vannak :

- a) rendes,
- b) rendkívüli és
- c) vendégtagjai.

8. Valamely szakosztálynak *rendes* tagja a Természettud. Társulat minden fővárosi és vidéki tagja lehet, aki *ebbéli óhaját* a szakosztály *elnökénél* vagy *jegyzőjénél* bejelenti.

9. Valamely szakosztály rendkívüli tagjai lehetnek :

- a) Más szakosztály tagjai,
- b) Az osztályülések iránt érdeklődő nem társulati tagok, a kik a szaküléseken való részvételüket két rendes tag útján

a szakosztály elnökénél vagy jegyzőjénél minden év elején bejelentik.

10. Egy szakosztályi ülés vendége lehet minden érdeklődő, kit valamely rendes tag arra az ülésre bevezet.

11. A rendes tagok jogai

- a) Az osztályüléseken jelen lehetnek,
- b) Az aktív és passzív választási jog,
- c) Előadásokat tarthatnak,
- d) Az előadásokhoz hozzászólhatnak,
- e) A szakosztály céljaira vezető indítványokat tehetnek.

12. A rendkívüli és vendégtagok jogai a megelőző 11 §. b) és e) pontja alatt említett jog kivételével ugyanazok.

Kivonat a kémiai szakosztály ügyrendjéből.

Az előadások rendje.

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, a kik dolgozataikat felolvastatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, a ki e dolgot ismertetés czéljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendes tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás rend-

szerint fél óránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kivánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövideggyel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén, vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.

Mondanivalók.

1. A Magyar Chemiai Folyóirat 27. évfolyamának 1—3. füzetét veszik olvasóink. Az előző füzetek mellől, a szerző hosszú betegsége miatt, elmaradt Buchböck Gusztáv „Physikai-chemiai mérő módszerek“ című munkája; a munka most már kész és a hátralékos néhány ívet elküldjük előfizetőinknek. Kérjük ügytársainkat, sziveskedjenek lapunkat ismerőseik körében megismertetni és terjeszteni. Minthogy pedig e lapot csak tetemes áldozatokkal tarthatjuk fenn, hátralékos aláíróinkat a díjak szíves beküldésére kérjük, a melynek könnyebb befizetése végett az első füzethez már megczímzett utalványt csatoltunk.

2. Lapunk teljes évfolyamai részben még kaphatók. A mellékletek közül már csak a következők vannak meg: Bartal Aurél „Szerves készítmények előállítása“, Gsell János „A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei“, Zemplén Géza „Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk“, Weszelszky Gyula „A rádióaktivitás“.

Ezek a mellékletek külön könyv alakjában is megszerezhetők a titkári hivatalban (Budapest, VIII. kerület, Eszterházy-utca 16. szám alatt).

Társulati **rendes tag** minden magyar állampolgár lehet, a ki a természettudományok iránt érdeklődik s a kit egy társulati tag ajánl. — Az évi tagdíj vidéken 40 korona, Budapesten 50 korona, a mely összegért a Természettudományi Közlöny évi folyama jár. — Tagsági levél 8 kor. — **A kik nem lehetnek rendes tagok (középiskolai tanulók, erkölcsi testületek), mint előfizetők a Közlönyt évi 50 koronáért kapják.** — A Pótfüzetek díja 10 kor. — A Könyvkiadó-Vállalat évi díja 3 évi kötelezettséggel tagoknak és előfizetőknek 50 kor. — A Chemiai Folyóirat évi díja tagoknak és előfizetőknek 30 kor. — Az Állattani Közlemények évi díja 20 kor. — A Botanikai Közlemények évi díja 20 kor. — **Alapítványok: örökítő tagsági díj:** (melynek fejében a Közlöny jár) budapesti tagtól 1000 kor., vidékitől 800 kor. **Pártoló tagsági díj:** (melynek fejében a Közlöny, Pótfüzetek és a Könyvkiadó-Vállalat kiadványai járnak) 2000 kor. Alapítvány a Könyvkiadó-Vállalatra 1000 korona, az Állattani Közleményekre 400 korona, a Botanikai Közleményekre 400 korona, a Magyar Chemiai Folyóiratra 600 kor. Alapítványokat erkölcsi testületek is tehetnek. — A Társulat éve januáriussal kezdődik; az évközben belépő tagok és előfizetők tehát megkapják a Társulat folyóiratának egész évi füzeteit. — Tagválasztás van — a nyári szünet kivételével — minden hónap harmadik szerdáján.

MAGYAR
CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS

BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV
SZARVASY IMRE

BUGARSZKY ISTVÁN
WESZELSZKY GYULA

KARLOVSZKY GÉZA
'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1921. ÁPRILIS—JUNIUS

XXVII. ÉVFOLYAM. 4—6. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1921

TARTALOM.

	Oldal
A Magyar Általános Kőszénbánya Részvénytársulat pályázati felhívása. ---	17
A szag és a chemiai összetétel közötti kapcsolat. Irta: <i>Dr. Illosvay Lajos</i>	18
Az aluminium viselkedése higanysó-oldatokkal szemben. Irta: <i>Vásárhelyi László</i> --- --- --- --- --- --- --- --- --- --- ---	34

TUDÓSÍTÁS A SZAKOSZTÁLY ÜLÉSEIRŐL.

A Királyi Magyar Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának 1921. évi februárius hó 22-én tartott 177. ülése --- ---	36
A Királyi Magyar Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának 1921. évi április hó 26-án tartott 178. ülése --- --- ---	36
A Királyi Magyar Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának 1921. évi május hó 31-én tartott 179. ülése --- --- ---	36

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le, lehetőleg a félív egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefelenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, de átszövegezés nélkül.

A szerzők addig míg ez a nagy drágaság tart, ingyen csak 10 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal, vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelenyomatok: dr. P l a n k J e n ő műegyetemi adjunktus címére (Budapest, I., Gellért-tér 4. sz.) küldendők.

Megjelenik minden hónap 25-éig legalább is 1 nagy nyolczadrét ivnyi tartalommal és 1 ivnyi melléklettel, rajzokkal.

MAGYAR
CHEMIAI FOLYÓIRAT
HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot a Társulat tagjai és a Term. Közlöny előfizetői 30 K.-ért kapják; nem tagok részére előfizetési ára 50 K.

XXVII. KÖTET.

1921. ÁPRILIS—JUNIUS

4—6. FÜZET.

Felhívás pályázatra.¹

A Magyar Általános Kőszénbánya Részvénytársulat ezennel pályázatot hirdet az 1.000.000 koronás adománynyal tavaly létesített „Hazai szénbányászatot fejlesztő alap“ kamataiból kitűzött díjra. Az alapítványnak az a rendeltetése, hogy a hazai szénbányászat elméleti és gyakorlati fejlesztését szolgálja és az ily irányú munkálatokat jutalmazza.

A pályamunka a barnaszén gazdaságos termelése és felhasználása tárgyköréből vétessék. A *magyar viszonyokból merített, gyakorlati irányú, önálló munka legyen*; tárgyalhatja általánosságban az egész tárgykört, vagy annak egyes külön részeit (a széntermelés organizációja, fejtési módszerek, fűtési módszerek, barnaszén vegyi vagy ipari feldolgozását stb.).

A pályadíj 40,000 korona, azaz Negyvenezer korona készpénzben.

A pályaművek a Magyar Általános Kőszénbánya Részvénytársulat igazgatóságához jelíges levél kíséretében legkésőbb 1922. február 28-ig nyújtandók be.

A pályadíj odaitélésénél csakis olyan gyakorlati irányú eredeti munka fog tekintetbe vétetni, a mely a széntermelés gazdaságosabbá tételét, avagy a szén ipari, illetve vegyi értékesítésének valamely problémáját előre vinni alkalmas.

Birálók: a Magy. Kir. Bányászati Főiskola és a Magy. Kir. József-Műegyetem Tanácsa, a Társulat igazgatósága azonban fenntartja magának, hogy a pályadíj kiosztása tekintetében a pályadíjra méltóknak véleményezett munkálatok közül függetlenül válasszon.

A pályadíjnyertes mű esetleges közzétételét a díjazó Magyar Általános Kőszénbánya Részvénytársulat magának tartja fenn.

Budapest, 1921. július 26-án.

Magyar Általános Kőszénbánya Részvénytársulat.

¹ Érkezett 1921. évi szeptember havában.

A szag és a chemiai összetétel közötti kapcsolat.¹

I. Bevezető.

Miként Zwaardemaker-nek „Die Physiologie des Geruchs“ című könyvében olvasható, 1888-ban Haycraft hangoztatta először, hogy a vegyületek szaga és a chemiai összetétele között kapcsolat van. A tárgy iránt se Haycraft, se Zwaardemaker nem bírt nagyobb érdeklődést kelteni.

Zwaardemaker könyvét több évvel ezelőtt elolvastván, kezdtem a szagos anyagok és chemiai összetételük között levő kapcsolattal foglalkozni. Elmékedéseimhez egy gondolatszikkral hozzájárult Witt O. N. a festékek használható szerves vegyületek festősajátságának feltételeiről közölt tanulmányával.² Szerinte minden festékként használható szerves vegyületben van egy színhordozó (chromophor) alkotórész, mely maga is többé-kevésbé színes vegyületet létesít ugyan, de ez még nem festék, csak azzá válhatik, ha molekulájába egy vagy több olyan alkotórészt helyezhetünk el, amely a vegyületnek akár sav-, akár bázis-sajátságot kölcsönözve, só keletkeztetésre okul szolgálhat. Azokat a chromophor-tartalmú vegyületeket, amelyek festékké változtathatók, *festéket létesítő* (chromogen) vegyületeknek nevezte. Chromophor alkotórész a diazobenzolban feltételezett $N=N$ diazoatómcsoport. A diazobenzol $C_6H_5-N=N$. C_6H_5 színes vegyület ugyan, de nem festék: azonban festékké változtatható, ha az egyik phenylgyökben egy hidrogénatómot amido (NH_2) atómcsoporttal helyettesítünk. Az amidoazobenzol $=C_6H_5-N=N$. C_6H_4 . NH_2 már chromogénvegyület: azaz festékké változtatható.

Míg azonban Witt okoskodását csak az aromás szénhidrogénekből lezármaztatható festékekre terjesztette ki, ellenben a színes elemi testeket, vagy a festékként nem értékesíthető színes vegyületeket egészen mellőzte: addig én megkíséreltem, hogy elmékedésem körében a szagos vegyületeken kívül, a szagos elemi testek is helyet találjanak.

* * *

Mindjárt tanulmányom kezdetén nehézségekbe ütköztem. A szín és a szag között segítségül vehető hasonlóság nem ismerhető fel. Úgy miként vannak alap- és kiegészítő színek, alap- és kiegészítő szagokról ma nem beszélhetünk. Legfeljebb azt mondhatjuk, hogy vannak szagok, melyek egymás mellett nem érvényesülhetnek, sőt egymás hatását zavarhatják; de vannak olyanok is, amelyek egymás mellett nemcsak jól megférhetnek, hanem valamely szagos anyagnak, különösen illanó olajnak jellemző szagához hozzátartoznak és egymással, szagérzésünk szerint, szagot kiegészítően vagy harmonikusan összeillenek. Tudjuk pl. hogy a jázmin-, a rózsa-, a narancs stb. virág illanó olajának szaga különböző vegyületek szagából tevődik össze. Tudjuk továbbá azt is, hogy valamint az elemi testek színe a festékek szí-

¹ A szerző bemutatta a M. T. Akadémia III. osztályának 1920. június 7-én tartott rendes ülésén és felolvasta a K. M. Természettudományi Társulat Chemiai szakosztályának 1921. januárius 25-én tartott 176. ülésén.

² Otto N. Witt, Zu Kenntniss des Baues und der Bildung färbender Kohlenstoffverbindungen. Ber. d. d. chem. Gesellsch. 1876, 9. évf. 522. l.

nét nem határozza meg: azonképpen az elemi testek szagos, vagy szagtalan volta nem dönti el, hogy valamely vegyület szaga milyen legyen. Így: tapasztalhatjuk, hogy a szagos chlórnak szilárd halmazállapotú, elektrolytesen disszociálódható legtöbb vegyülete szagtalan: ellenben az elektrolytesen nem disszociálódó vegyületek rendszerint szagosak. A chlorid-aniont létesítő sók, némely átmenő sajátságú elem chloridját, pl. az antimonpentachloridot, a stannichloridot stb. kivéve, szagtalanok: míg egyes szénhydrogének: a methánnak, aethánnak, benzolnak, toluolnak chlór-helyettesítési termékei szagosak. Amde utóbbi esetben is, az ugyanazon szénhydrogén-molekulában helyettesített chlórátomok számából, az egyes vegyületek szagára nem következtethetünk. Ha a monochlór-, dichlór-, trichlór- és tetrachlór-methán szagában észrevehető is valami csekély hasonlóság, szaguk annyira különbözik egymástól, hogy össze nem téveszthetők.

Lehet, hogy az elemek és a vegyületek szagára vonatkozó nézeteimet idő előtt bocsátom közre: de igyekeznem kell, mert L. Ruzicska „Die Grundlagen der Geruchchemie“ című közleménye¹ érdeklődést kelthet e tárgy iránt s a halogatással csak kockáztathatnám egyik-másik gondolatom eredetiségét.

II. Az elemek és a vegyületek szagáról általában. A vegyületek szagathordozó és szagot gerjesztő alkotórészei.

1. A szag se az elemeknek, se a vegyületeknek nem föltétlen saját-sága. A tényekkel nem tudnék összeegyeztetni egy olyanféle föltevést, hogy minden egyszerű, vagy összetett testnek van szaga, csak szaglós szervünk nem elég érzékeny hatásuk észrevevésére. Ha az elemeknek, illetőleg a természet végtelenül nagy laboratóriumában keletkezett vegyületeknek szaguk van, ez *eredeti, ősi sajátságuk* s mint ilyen, beavatkozásunktól független. Az elemi testek közül csak a fluornak, chlórnak, brómnak és a jódnak van szaga. Állítják, hogy az ezüstnek, sőt más fémnek is fokhagyma szaga van. E megfigyelésnek alig van több jelentősége, mint annak, hogy a sokáig forgalomban volt ércz-, vagy papíros pénznek húszaga van. Bizonyára azért, mert a pénz sok szakácsnő, vagy mézárós kezén fordult meg. Szag tekintetében a halogén elemekkel összehasonlíthatók a szerves vegyületek alapanyagai közül a szagos terpének, a ciklusos és heterociklusos szénhydrogének, nemkülönben sok, számokban nehezen kifejezhető növényi és állati eredetű szagos anyag is. Ezeknek szaga is ősi. Minden más vegyület szaga kémiai átalakulás következtében létesült, mondhatnám: *gerjesztett szag*. Az elemek közül csak az oxigénnek lehet gerjesztett szaga. Az ősszagokat *genosménak*, a gerjesztett szagokat *chemosménak* nevezem. Az elemeknek, valamint vegyületeknek akár ősi, akár gerjesztett szagát a természet határozza meg; mi, szaguknak milyenségét se meg nem szabhatjuk, se meg nem másíthatjuk, legfeljebb a rokon összetételű vegyületek szagának hasonlóságára következtethetünk. Tapasztaljuk pl., hogy a telített aliphás szénhydrogének monochlór-helyettesítési termékei meglehetősen hasonló szagúak. Ilyen értelemben *hasonlószagúságról, homosmiáról, vagy egyenlőszagúságról, isosmiáról* beszélhetünk.

A keverékek és az elegyek szaga valamely bennük levő elemi test, vagy vegyület, esetleg vegyületek szagától származik.

¹ Chem. Zeitung 1920. jan. 31. és febr. 12. száma.

2. A szagérzést a szaglószerben, a gáz- vagy gőzszemű szagos anyagok legkisebb, önállóan mozgó részecskéi — molekulái — idézik elő; ebből következik, hogy a szag inkább a gáznemű és a folyós, mint a szilárd halmazállapotú testek sajátja. A szagos szilárd testek könnyen átváltoznak folyóssá, vagy gáz-, illetőleg gőzneművé és a szaglószerre akkor hatnak erősebben, amikor belőlük nagyobb tömeg párolog el. A szilárd trichloroecetsavnak csak gyöngé szaga van, míg gőzzé változtatva, erősen fojtó szagú. Hasonló összetételű vegyületek közül azoknak szagát érezzük jobban, amelyek könnyebben párolognak el. A magasabb forráspontúak közönséges hőmérsékleten szagtalanok.

3. Ha az aránylag alacsony hőmérsékleten, 360—400 C^o-on ízzásig hevülő, finomul szétoztott vasat, vagy kobáltot *pyrophornak* nevezzük, a szagos testeket *osmophoroknak*¹ nevezhetők; de ezt a szót tágabb értelemben kívánom használni. Nevezetesen: *szagothordozó — osmophor — sajátjának nem annyira azt nevezem, hogy valamely elemnek, vagy vegyületnek szaga van, mint inkább azt, hogy valamely elem, vagy valamely vegyületben föltehető atómcsoport, szagos vegyületté változhatik.* A halogén elemek és a szerves vegyületek szagos alapanyagai, mint: a benzol, a toluol stb. a szó közönséges értelmében szagothordozó — osmophor — testek. Ha szagtalan elemek, vagy szagtalan szeretlen, illetőleg szerves vegyületek, egyesülés, vagy helyettesítés következtében szagos vegyületeket létesítenek, e vegyületek molekulájában tartalmaznak olyan részt, amelyet szintén szagothordozónak, osmophornak nevezhetünk. Az ón nem szagos; az óntetrachloridban levő stanni-kathion osmophor; a metán nem szagos, a methylchlorid szagos; ebben a metánnal kapcsolatos methyl-atómcsoport (CH₃), már osmophor.

4. Az elemi testeknek azt a sajátját, hogy más szagtalan, esetleg szagos elemekkel, továbbá szagtalan vagy szagos vegyületekkel szagos vegyületeket keletkeztetnek, *szagotlétesítő — osmogén — sajátjának* nevezem. A szagos chlór a szagtalan hidrogénnel a szagos hidrogénchloriddá, — a szagtalan szénoxiddal a szagos szénoxichloriddá (carbonylchloriddá), — a szagos kéndioxiddal a szagos sulfurylchloriddá egyesül. Ezekben a vegyületekben a chlór osmogén szerepet tölt be.

A halogén elemek, miként a chlór, osmophorok és osmogének is lehetnek. Osmophorok, mert szaguk van; osmogének, mert szagos vegyületeket létesíthetnek. Ugyanezt állíthatjuk a szénhidrogénekről, esetleg más szerves vegyületekről is. A metán szagtalan szénhidrogén, a monochlormetán szagos vegyület. Ebben a methylgyök osmophor; ha azonban a benzol molekulájában egy hidrogénatómot a methylgyökkel helyettesítünk, az előállott methylbenzol vagy toluol más szagú vegyület, mint volt a benzol, minek oka a helyettesítő methylgyök; tehát ebben az esetben a benzolban föltételezett phenylgyököt osmophornak, a methylgyököt osmogénnek kell minősítenünk.

5. *Minden szagos vegyületnek van osmophor és osmogén alkotórésze.* Akár az egyik, akár a másik alkotórész lehet elemi test atóma, vagy elemi testek atómcsoportja, azaz: lehet elemi, vagy összetett gyök.

Ámbár valamely vegyület szagának előidézésében egyenlően tevőleges

¹ Klimont az aromás vegyület és a chemiai szerkezet között kapcsolatot keresve, az *aromatophor* elnevezést használta. Rupe és Majewski a Klimont aromatophor-csoportját *osmophornak* nevezték. Hans Rupe und Karl von Majewski: Notizen. Ber. d. d. chem. Gesellschaft 1900. 33. évf. 3401. l.

szerepe van mind a kétféle alkotórésznek, mert szagot gerjesztő hatásuk kölcsönös: mégis felfogásom könnyebb kifejezhetése miatt éppen annyira szükséges a szagothordozó és szagotgerjesztő alkotórész megkülönböztetése, mint a mennyire nélkülözhetetlen az égés jelenségek értelmezéséhez az elégethető test és az égést fenntartó közeg kifejezés. Minthogy azonban a szag létrehozásában változatosabbak a tényezők, mint az égés folyamatban, meg kell állapítani azokat az elveket, amelyeket szemmel tartva, eldönthetjük, hogy melyik alkotórész lehet az osmophor és melyik az osmogén.

6. A szagos vegyület molekulájának az az egyszerű, vagy összetett alkotórésze, amely fölszabadítva, szabadon létezhető állapotában szagtalan, szagothordozó — osmophor — alkotórész. A hidrogénchloridból fölszabadított hidrogén, mint hidrogéamo'ekula, a monochlormethánból fölszabadított methylgyök, mint dimethyl vagy aethán, a carbonylchloridból fölszabadított szénoxidmolekula szagtalan, tehát: a hidrogén mint egyszerű, a methyl-, a szénoxid mint összetett gyök osmophor alkotórész.

De osmophor alkotórész lehet valamely szagos elemi testtel kapcsolatban levő olyan egyszerű gyök is, amely leválasztva, szagos ugyan, de szagának erőssége gyöngébb, mint vele egyesült szagos elemi testé. Pl. a jódtrichlorid szagában a chlór szaga inkább érezhető, mint a jódé, következésképp osmophor alkotórész a jód. A jódhoz hasonlóan osmophor lehet valamely szabadon le nem választható gyök is. Pl. az acetylchlorid szagának erősebb árnyalatát a chlór adja meg, tehát osmophor alkotórész az acetylgyök.

7. A szagos vegyület molekulájának az az egyszerű, vagy összetett alkotórésze, amely fölszabadítva, szabadon létezhető állapotában szagos, vagy az az összetett alkotórésze, amely szabadon ismeretlen ugyan, de szagos, vagy szagtalan egyszerű, illetőleg összetett gyökkel szagos vegyületet alkot, szagotgerjesztő — osmogén — alkotórész.

Szabadon leválasztva, molekulás állapotukban egyszerű szagos alkotórészek a már említett hálógén elemek; az összetett gyökök közül szagos pl. a dicyánként leválasztható cyángyök, mely a szagtalan hidrogénnel egyesülve, a szagos hidrogéncyánidot létesíti.

Szabadon ismeretlen osmogéngyökök: 1. az alkyl- vagy alphyhydroxidokban (alkoholokban, phenolokban) a hydroxyl (OH)-, 2. az alkyl-, vagy alphyhydrosulfidokban a hydrosulfyl (SH)-, 3. ugyanezeknek a gyököknek hydroselenidjeiben a hydroselenyl (SeH)-, hydrotelluridjaiban a hydrotelluryl (TeH)-, 4. az aminokban és az amidokban az amino (NH₂), 5. az alde-

hydekben a hydrocarbonyl vagy aldehydyl (aldyl) $\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right)^*$, 6. a ketonok-

ban a ketonyl $\left(\begin{array}{c} \cdot \\ \diagup \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagdown \\ \cdot \end{array} \right)$, 7. a szerves savakban a carboxyl $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array} \right)$, 8. az

észterekben a savmaradék vagy tágabb értelemben vett savgyök, mint a

nitritekben a nitrit $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right)$, a nitrátokban a nitrát $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right)$, a for-

* A $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ atómcsoportot hydrocarbonylnak, vagy aldehydyl, rövidebben aldylnek nevezem.

miátokban a hangyasav-formiát $\left(\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right)$ -, az acetátokban az ecetsav-acetát $\left(\text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right)$ -, az alkylcyánátokban a cyánát $\left(\text{C} \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{O} \end{array} \right)$ -, az alkylisocyánátokban az isocyánát $(\text{O} = \text{C} = \text{N}-)$ -, az alkylthiocyánátokban a thiocyánát $\left(\text{C} \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{S} \end{array} \right)$ -, az alkylisothiocyánátokban az isothiocyánát $(\text{S} = \text{C} = \text{N}-)$ -gyök stb.

A szagtalan elemi testek közül osmogén-alkotórész lehet az osmium és a ruthenium; mind a kettőnek tetroxidja szagos.

8. *Némely elemi test lehet osmophor vagy osmogén alkotórész is.* Ilyen: az oxigén a kéndioxidban, a kén a kénmonochloridban, a selen a selendichloridban, a nitrogén a nitrogéntrichloridban, a foszfor a tri- és a pentachloridban, az arsen az arsenrichloridban, az antimon a tri- és pentachloridban osmophor; míg az oxigén az alkyl- és alphyloxidokban, a kén, a kéndioxidban, az alkyl- és alphylsulfidokban, a selen a hidrogén-selenidben, a nitrogén a nitrogéndioxidban, az ammoniában, a hidrazinban, az azoimidben, a foszfor a hidrogénphosphidban, a phosphinokban, az arsen a hidrogénarsenidben, az antimon a hidrogénantimonidban osmogén. *De az oxigén önmagával szemben is osmogén, miként ezt az ózon bizonyítja.*

Ezeket és a hozzájuk hasonló elemeket, a szagos vegyületek létesítése tekintetében, kettős vagy amphoter sajátásúaknak nevezhetjük és megállapíthatjuk, hogy kettős sajátásúak a halogén, az oxigénoid, a nitrogénoid, illetőleg savakat létesítő elemek, valamint némely átmenő sajátású elem is.

9. *Igaz, hogy az osmogén elemi gyököket főleg a savakat létesítő, vagy átmenő sajátású elemek sorában találjuk meg: de előfordulhatnak a bázist létesítő elemek között is.* Ilyenek a kéneső, cink és a cadmium is. Ezeknek osmogén-sajátása az alkyl-gyökökkel létesített vegyületekben nyilvánul meg. Nincs sok ilyen vegyület. Annak az eddig előállított egy-két alkylmercuridnak néha émelygős (methylmercurid), néha kiállhatatlan (propylmercurid) szaga van. Tekintve, hogy az alkylmercuridokban levő alkylgyök, dialkylalakjában, szagtalan, föltehetjük, hogy szagukat az alkylgyökkel egyesült kéneső idézi elő. Nem áll módunkban bizonyítani, de lehetséges, hogy a kénesőgőz a kénesőforrás hőmérsékletén, vagy fölötte, szagos és lehetnek fémgőzök, melyek éppen úgy szagosak, mint szagosak a halogén elemek már közönséges hőmérsékleten. Ha ez a föltevés igaz volna, mondhatnók, hogy az alkylmetalloidok szagában a fémgőznek szaga szakasztott oly módon jelenik meg, miként az alkylhaloidokban a halogén elemé.

10. *Az elemek osmogén sajátása és vegyértéke között fölismerhető némi kapcsolat.* Ugyanis: van elem, mely kis vegyértékkel anosmogén, azaz: szagtalan vegyületet létesít ugyanazzal az alkotórészszel, amelylyel szagos vegyületté egyesül, ha vegyértéke nagyobb és megfordítva. Pl. az egyvegyértékű nitrogén a nitrogénmonoxidban, a négyvegyértékű osmium az osmiumdioxidban anosmogén; míg a négyvegyértékű nitrogén a nitrogéndioxidban, a nyolczvegyértékű osmium az osmiumtetroxidban osmogén.

Éppen megfordított viselkedésű a chlór. Az egyvegyértékű chlór a

chlormonoxidban osmogén, a hétvegyértékű chlór a chlorheptoxidban anosmogén. Ezt a tapasztalatot más alakban így is kifejezhetjük: van elem, mely egyazon elemmel egyesülve úgy viselkedik, hogy vegyértékének növekedésével a keletkező vegyület szaga erősödik; de van olyan is, amelynek egyazon elemmel létesített vegyületei közül az a gyöngébb szagú, amelyben nagyobb a vegyértéke.

11. Ha elfogadjuk azt a tételt, hogy az oxigénnel szagos vegyületté egyesülő elemi gyök osmogén, kimondhatjuk, hogy *ha két szagtalan elemi testből szagos vegyület keletkezik, a vegyület osmogén alkotórésze az lesz, amely oxigénnel szagos vegyületet is keletkeztet.* E tétel igazolásául utalok arra, hogy a szagtalan nitrogénből meg a szagtalan oxigénből a szagos nitrogéndioxid, — a szagtalan nitrogénből meg a szagtalan hidrogénből a szagos hidrogénnitrid vagy ammonia keletkezik és mind a kettőben osmogén alkotórész a nitrogén, mert a szagtalan nitrogén alkot szagos vegyületet az oxigénnel. Természetes, hogy ez a tétel a szag keletkezésének oka felől nem tájékoztat, de irányíthat akkor, amikor valamely vegyület osmophor, illetőleg osmogén alkotórészének kijelölésén fennakadunk. Pl. Ha a szagtalan szénből meg a szagtalan nitrogénből a szagos cyán, — a szagtalan szénből meg a szagtalan kénből a szagos széndisulfid keletkezik: melyik lesz e vegyületeknek az osmophor és melyik az osmogén alkotórésze? Tételemből következik, hogy a szén mind a cyánban, mind a széndisulfidban csak osmophor alkotórész, mert nincs szagos oxidja; míg a cyánban a nitrogén, a széndisulfidban a kén osmogén-alkotórész, mert ezek olyan szagtalan elemi testek, amelyek az oxigénnel szagos vegyületté egyesülnek.

Ez a feltevés éppen olyan önkényes, mint a következő. A ciklusos szénhidrogének egyik nevezetes tagja a benzol, szagos vegyület. Alkotórészei: szén meg hidrogén. Mind a két elemi test szagtalan. A benzolban melyik lehet az osmophor és melyik az osmogén alkotórész? Valószínűleg inkább a hidrogén az osmogén, mint a szén, mert ha a benzol molekulájában egy vagy több hidrogénatomot egyszerű, vagy összetett osmogén-alkotórészszel helyettesítünk, megint szagos vegyület származik.

Heterociklusos vegyület a pyridin (C_5H_5N). Úgy fogható fel, mint benzol, melynek molekulájában $-C_6H_6-$, egy $\diagup CH \diagdown$ atómcsoportot, egy nitrogénatom $\diagup N \diagdown$ helyettesít. A pyridin is szagos vegyület; de szagában érvényesül a nitrogén hatása is. Ezért benne a C_5H_5 atómcsoport osmophor, a $\diagup N \diagdown$ atóm osmogén. Ellenben a methylpyridinben a C_5H_4N atómcsoport az osmophor és a methylgyök az osmogén alkotórész. A kén is előfordul heterociklusos szénhidrogénben: de nem kölcsönöz olyan jellegzetes szagot, mint a nitrogén. Ilyen vegyületek pl. a thiophen C_4H_4S , a thiotolen C_5H_6S stb.

Az osmogén alkotórész megállapításában segít még a következő két tétel:

12. *Ha két szagos elemi testből szagos vegyület keletkezik, osmogén alkotórész a kisebb atómsúlyú elem, mert a vegyület szagának jellegét ez adja meg.* Így a jódrichlorid szagában a chlór szaga fölébe kerül a jó szagának.

13. *Ha szagos vegyületből valamely szagos elemi test közvetlen egyesülés, vagy helyettesítés útján szagos vegyületet létesít, osmogén alkotórész az a szagos elemi test, melynek szaga az alapvegyület jellegzetes szaga fölött túlsúlyra emelkedik.* Pl. a monochlorbenzolban osmogénalkotórész a chlór, mert a vegyület szagában a chlorid-aether szaga s nem a benzol érvényesül. A sulfurylchloridban is a chlór az osmogén, mert bár a vegyület

szagából a kéndioxid fojtó szaga nem tűnik el, mégis az illanó chlorid szaga jól megkülönböztethető.

14. *Összetett osmogén-gyök-tartalmú vegyületek szagának minősége függ a gyökben levő, többvegyértékű elemi testtől.* Egyenlő chemiai összetételű gyököket tartalmazó vegyületek szaga általában annál kellemetlenebb, mennél nagyobb a gyökben levő több vegyértékű elem atómsúlya. Az alkyl-hydroxid-, hydrosulfid-, hydroselenid- és hydrotellurid-vegyületek közül legnehezebben eltűrhető szagúak a hydrotelluridok és a hydroselenidek; utánuk következnek a hydrosulfidok, és az előbbiekhöz képest, úgyszólván kellemes szagúak a hydroxidok. A tellur, selen, kén és oxigén atómsúlya úgy viszonylik egymáshoz, mint 127·5 : 79·2 : 32·07 : 16.

Ha a hydroxyl-, hydrosulfyl-gyök valamelyike több vegyértékű alkyl-gyökkel kapcsolódik, az osmogényök számának szaporodása a szag erősségét csökkenti. Az egy hydroxylgyököt tartalmazó első- és másodrendű propylalkohol elég szagos; a két hydroxyltartalmú propylen alkoholok, valamint a három-hydroxyltartalmú gycerin már szagtalanok. Az aethylhydrosulfid kellemetlen, az aethylén hydrosulfid már tűrhető szagú vegyület.

A szag csökkenésének oka lehet a forráspont emelkedése is; a normal propylalkohol 97·41 C⁰-on, az isopropylalkohol 82·85 C⁰-on, a propylén-glycol 188 C⁰-on, a trimethylénglycol 216 C⁰ on, a gycerin 290 C⁰-on forr.

Az aethylhydrosulfid 36·2 C⁰-on, az aethylénhydrosulfid 146 C⁰-on forr.

A hydroselenyl és hydrotelluryl-gyökök számának szaporodásával járó szagváltozás megítélésére nincs elégséges adatunk.

Ha valamely vegyületben egy hydroxyl- és egy hydrosulfylgyök van, a szag minőségét az a gyök szabja meg, amelyben a nagyobb atómsúlyú elem van. Pl. a monothioglycol szaga emlékeztet az aethylhydrosulfid szagára, de nem bűzös annyira, mert a vegyületben levő hydroxylgyök a hydrosulfyl hatását mérsékli.

15. *Az első-, másod- és harmadrendű aminok, phosphinok szagának bűzössége az osmogén-alkotórészben levő, többvegyértékű elem atómsúlyával növekedik.* Tehát: a phosphinok bűzősebbek, mint az aminok. Ide kellene sorozni az arsineket is, azonban ezeket szabadon előállítani még nem sikerült. Amennyire a dymethylarsin vagy kakodyl förtelmes szagából következtethetünk, ha a különböző rendű arsinok szabadon előállíthatók volnának, szaguk még undorítóbb volna, mint az aminoké, vagy phosphinoké.

Az aminokat, phosphinokat és a hozzájuk hasonló összetételű egyéb származékokat szokás úgy tekinteni, mint a hydrogénitrid (ammonia), hydrogénphosphid, illetőleg hydrogénpseudometallidok különböző rendű alkyl, illetőleg alphyll helyettesítési termékeit. Ugyanazon alkylgyök aminjai közül az alapnitrid vagy ammonia szagához leginkább hasonlít az elsőrendű amin szaga; legkevésbébbé hasonlít a harmadrendű aminé, mely szagának kellemetlen volta tekintetében meghaladja az első- és másodrendű aminokét. Ugyanezt mondhatjuk a különböző rendű phosphinok szagáról is, és valószínűleg elmondhatnók a hasonló összetételű arsinok szagáról is, ha azok előállíthatók volnának.

Különböző alkylgyöktartalmú, ugyanazon rendű amin, vagy phosphin közül, annak szaga kellemetlenebb, amelyben a kevesebb szénatómos gyök van. Pl. a trimethylamin szaga határozottan kellemetlenebb, mint a triaethylaminé.

Egyenlő széntartalmú telített és telítetlen egyvegyértékű alkylgyök aminja közül azé kiállthatatlanabb szagú, amelyben a telítetlen alkylgyök

van. A propyl- és isopropylamin szaga (C_3H_7) — (NH_2) ammoniára, az allylaminé (C_3H_5) — (NH_2) ammoniára is, de hagymára is emlékeztet.

16. A vegyes osmogén-alkotórészek szerepének megvilágosítása végett főlemlitek még egy pár esetet. A szénhidrogének molekulájában egy hidrogén-atómot helyettesíthetünk hydroxyl-, egy másikat chlorgyökkel. Így az egyvegyértékű alkoholok, vagy az egyvegyértékű phenolok chlór-helyettesítési termékeihez juthatunk. *Az alkoholoknak monochlór-helyettesítési termékei szagtalanok.* Mintha a gyöngé alkoholos- és a szintén gyöngé chlorid-aether-szag egymást közömbösítené vagy megsemmisítené. Egészen más természetűek a phenolok monochlór- vagy monobrom-helyettesítési termékei. *A közönséges phenol (phenylhydroxid) maga is erős szagú; de ha molekulájában egy hidrogén-atómot chlór, vagy bróm helyettesít, a vegyület szaga már a kellemetlenségig fokozódik.* Ezekben a halogén helyettesítési termékekben, a helyettesítő halogénelem a phenolban levő hydroxyl hatását nem nyomja el, hanem hatásához hozzájárul és a phenolszag árnyalatának megtartásával, egy erősebb és nehezen elűzhető szag kifejlődését idézi elő. Teljesen mindegy, hogy a monochlórphenol melyik helyzetű isomeriájáról van szó, mert mind a három erős és éppen nem élvezhető szagú. A phenol monobrom-helyettesítési termékeinek szaga szintén erős és hasonlít a monochlór-származékok szagához. A monojódphenolok szaga már tetemesen enyhébb; valószínűleg azért, mert a nagyobb atómsúlyú jód nehezebben illanó vegyületet létesít. Kellemetlen szagúak a dichlórphenolok is. Ha azonban a phenol molekulájában a helyettesítő chlórátómk száma több kettőnél, a termék szaga csökken, nyilván megint azért, mert a chlórátómk számának szaporítása a keletkezett vegyületek illékonyágát csökkenti.

Különben *nagyon távol vagyunk még attól, hogy valamely vegyület szagára, hasonlóságokból, biztosan következtethessünk.* Állításomat példával világosítom meg. Telített szénhidrogénekből egyidejűleg hydroxyl- meg nitrogyököt tartalmazó vegyület előállítására eddig nem sikerült: de a ciklusos szénhidrogénekekkel kapcsolatosak ilyen származékok; ezek a nitrophenolok. *A nitrogyök a phenol szagát aromássá változtatja, miként ezt az ortho-nitrophenol szagán érezhetjük.* Tudván azt, hogy ha a phenol molekulájában, ortho-helyzetben, egy hidrogén-atómot chlórral helyettesítünk, a phenol szaga még erősebbé válik, ha azonban nitrogyökkel helyettesítjük, akkor aromás szagba csap át: jogosult volna az a következtetés, hogy ha a phenol molekulában, orthohelyzetben, egy hidrogén atómot chlórral, egyet pedig nitrogyökkel helyettesítünk, olyan terméknek kell keletkezni, amely kevésbé bűzös, mint az orthochlorphenol, és kevésbé aromás, mint az orthonitrophenol. Ennek a következtetésnek helyességét bizonyítja is az orthonitro-orthochlorphenol szaga, mert nem érzik rajta se az orthochlór, se az orthonitrophenol szaga; de arra már a legélénkebb képzelő tehetségű kutató se mert volna gondolni, hogy ez a termék határozottan és erősen sáfrányszagú lesz.

17. Mindamellet, hogy a természet bámulatosan gazdag széntartalmú, összetett gyökök létrehozásában és elég sűrűen jellemzi a vegyületeket különböző, hol kellemes, hol kellemetlen szaggal: mégis félreismertetlen takarékoságára vall, hogy nagyon gyakran felhasználja az isomer gyököket avégett, hogy ugyanazzal az osmogén-alkotórésszel, legalább árnyalatban különböző szagú, vagy különböző összetett osmogén-gyök segítségével, csalódásig megegyező szagú vegyületet hozzon létre.

Nézetem szerint úgy fejezhetem ki magamat legtalálóbban, hogy amennyiben a széntartalmú vegyületeknél is fajról, fajtáról, változatról beszélhetünk, az osmogén alkotórészek a szagos vegyületeknek a fajtát, a különféle alkyl-, illetőleg alphylygyökök a fajtáját, az isomer alkyl-, illetőleg alphylygyökök a változatát határozzák meg.

Azokat az isomer alkyl- vagy alphylygyököket, amelyek egyazon osmogén-alkotórészszel különböző szagú vegyületeket létesítenek, heterosmophor-alkotórészeknek nevezem. Ilyenek pl. az isomer amylygyökök, melyek a hydroxyllal különböző szagaránylatú alkoholokká egyesülnek. Az isomer amylygyökök egyazon savgyökkel is különböző szagú észtereket létesítenek. Az alkoholra emlékeztető szagnak oka a hydroxyl; az észterre emlékeztető szagnak oka a savgyök: de az isomer amylyalkoholok, illetőleg amylyészterek szagbeli különbségének okát, vagy az isomer amylyalkoholokat alkotó szénatómok különböző kapcsolatában, vagy a hydroxyl-, illetőleg savgyöknek különböző szénatómon történt elhelyeződésében találjuk meg.

Az olyan alkyl-, vagy alphylygyök, amely különböző osmogén-alkotórészszel különböző szagú vegyületté egyesül, tágabb értelemben véve, szintén heterosmophor. A methylgyök chlór-, hydroxyl-, hydrosulphyl- stb. gyökkel különbözőszagú vegyületeket létesít.

18. Előfordul, hogy különböző alkyl- vagy alphylygyök ugyanazzal az osmogén alkotórészszel egyenlőszagú vegyületeket hoznak létre. Bizonyítja ezt a mustárolajfélék közé tartozó methyl-, allyl-, phenyl- stb. mustárolaj. Ezeket a gyököket ugyanazzal az osmogén-alkotórészszel szemben, egyenlő szagot hordozóknak, isosmophor-alkotórészeknek nevezem. A mustárolajok szagát az isosulfocyanosavgyök ($S=C=N-$) idézi elő. A methyl-, allyl-, phenyl- és a többi hasonló jellemű gyök csak mint osmophor szerepel.

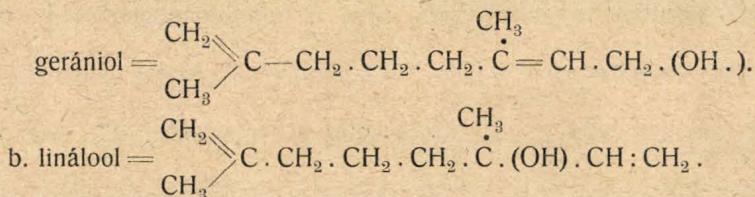
Néha azonban nehéz az egyenlő szagot előidéző vegyületek kiválogatása és a szagosító alkotórészek megállapítása. A methylsalicylát szaga nagy hígításban emlékeztet a rózsaoaj szagára és az illatszerészetben éppen úgy használják a rózsaoaj, mint a nitrobenzolt a keserűmandulaolaj helyettesítésére. A methylsalicylátban a szagot létesítő alkotórész salicylát-gyök, a rózsaoaj különféle illatos vegyületek elegye lévén, nehéz eldönteni, hogy a methylsalicylátot melyik vegyülettel hasonlítsuk össze. A rózsaoajban¹ vannak paraffinsorozatba tartozó szagtalan szénhydrogének és különböző szagos vegyületek, melyeknek főalkotórésze a gerániol, képlete $(C_{10}H_{17})(OH)$; de szagának létrehozásához hozzájárul még két, a gerániollal isomer, telítetlen alkohol: a *b. citronellol* és a *b. linalool*-, egy aromás alkohol: a phenyl-aethylalkohol $C_6H_5 \cdot CH_2 - CH_2 \cdot OH$, egy paraffinsorozatba tartozó aldehyd: a nonylaldehyd: $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CHO$, egy telítetlen aldehyd: a citral — $(CH_3)_2 \cdot C \cdot (CH_2)_2 \cdot C \cdot CH_3 \cdot \dot{C}H \cdot CHO$, egy aromás oxyaldehyd methyl-aethere — $C_6H_4 \cdot OH \cdot 2O \cdot CH_3 \cdot 4CH_2 \cdot CH_3$ az eugenol és lehetnek még benne más, eddig még nem elégségesen megvizsgált elegyrészek, melyek éppen úgy szagosak, mint az előbbi vegyületek.

Melyiket válasszuk ki közülök a végett, hogy szagát a methylsalicylátéval összehasonlítsuk? Avagy: minthogy mindnyájan részesek abban, hogy a rózsaoaj illata olyan amilyen, az összehasonlítást terjesszük ki mind-egyik tagra? Ez az eljárás igazán fölösleges volna. A rózsaoajból elkülöníthető bármelyik vegyületben, éppen úgy, mint a methylsalicylátban, van egy

¹ A. Tschirch, Handbuch d. Pharmacognosie, II. k. 2. r. 808. 1.

osmophor- és egy osmogén-alkotórész és ezeknek tevékeny részök van abban, hogy a rózsaoilaj jellemző illata kifejlődjék és mindegyik vegyület osmophor alkotórésze olyan szerepet tölt be, mint a methylsalicylát methylgyöke. Mindazonáltal álljon itt egy példa. A rózsaoilaj szagos részletének főtömege a gerániolnak nevezett telítetlen alkohol. Molekula-képlete $C_{10}H_{18}O$ és molekulájában a $C_{10}H_{17}$ — gerániyl-gyök van egyesülve a hydroxylgyökkel. Ez a $C_{10}H_{17}$ gyök és a methylsalicylátban levő methylgyök egyenlő, vagy legalább is közel egyenlő szagú vegyületnek isomophor alkotórésze.

A gerániol molekulaképletével megegyezik a b. lináloolé. E két alkoholban levő $C_{10}H_{17}$ összetételű gyökben, az eddigi tapasztalatok szerint, a szénatómok egyenlő módon kapcsolódnak egymással. Ha hydroxyl-vegyületük szagának árnyalatában némi különbség van, ezt nem az alkoholgyökben foglalt szénatómok eltérő kapcsolódásának, hanem a hydroxylgyök eltérő helyzetének kell tulajdonítanunk. A gerániolban a hydroxyl az elsőrendű, a b. lináloolban a harmadrendű alkoholokra jellemző helyzetben fűződik egy szénatómhoz. Szerkezeti képletük:



A vegyületek összetétele és szaga között fölismerhető szabályszerűségek érdekes esetei még a következők is.

19. *Egyazon savgyöknek különböző alkyl- vagy alphylygyökkel létesített észtereinek szaga, többnyire nagyon különböző.* Az aethylacetát üdítő és kissé eczetsavra, az erjedési vagy isoamylacetat a körtvére, a n. octylacetat a narancsra, a benzylacetat a jázminolajra emlékeztető szagú. E vegyületek heterosmophor alkotórésze az aethyl-, isoamyl-, n. octyl- és benzylgyök; mindegyik gyöknek kétségtelenül szerepe van abban, hogy acetátjuknak sajátlagos szaga kifejlődjék. De a szagot előidéző alkotórész mégis csak az eczetsavgyök, mert ha szaguk csupán az alkyl- vagy alphylygyöktől függne, más savgyökökkel is, hasonló szagú vegyületté egyesülnének.

Azokat a savgyököket, amelyek különböző alkyl- vagy alphylygyökkel egyesülve, egymástól különböző szagú vegyületeket hoznak létre, heterosmogén-alkotórészeknek nevezem. De, hogy egyazon osmogén-alkotórésznek a különböző alkyl- vagy alphylygyökkel nem kell okvetetlenül különböző szagú észtert keletkeztetni, bizonyítja az, hogy az isosulfocyanátgyök, különböző alkyl- vagy alphylygyökkel, egyenlő szagú mustárolajféle vegyületet létesít.

20. *Valamely összetett osmogénygyöknek közreműködése a szag létrehozásában függ az osmogén-alkotórészben levő elemek atómainak kapcsolódásától is.* Így: az aethylgyök nitro- és nitritvegyülete merőben különböző szagú. Ennek okát bizonyára a nitro- és nitritgyökben foglalt nitrogén- és

oxigén-atómkok különböző kapcsolódásában kell keresnünk. A nitro $\text{—N} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array}$ és nitrit $\text{N} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \\ \text{O} \end{array}$ atómcsoportok isomerek; az alkyl- és alphylygyököknek a

nitrovegyületekben a nitrogénatomhoz, a nitritekben az oxigénatomhoz kell kapcsolódva lenniök. Azok az isomergyökök, amelyek egyazon osmophor-alkotórészszel különböző szagú vegyületeket keletkeztetnek, szintén heterosmogének.

Bővebb magyarázatra nem szorul, hogy az egyenlő számú szén- meg hidrogén-atómot tartalmazó isomer, heterosmophorgyökök, a bennök levő szén meg hidrogénatomok eltérő kapcsolódása, továbbá az isosmogén-alkotórésznek különböző szénatomon való elhelyeződése, megint különböző szag kifejlődésének lehet oka. Van összesen ötféle amylygök. $C_5H_{11}.NO_2$ molekulaképpel jelölhető volna 16 különböző vegyület, még pedig: 4 elsőrendű, 3 másodrendű, 1 harmadrendű nitropentán, illetőleg ugyanannyi amynitrit, melyeknek szaga, legalább árnyalatban különbözhet egymástól.

21. Egyazon alkyl- vagy alphylygök különböző osmogén-alkotórészszel, rendszerint, különböző szagú vegyületet alkot. Az alkylgyök oxidjának és acetátjának, továbbá a phenylgyök hydroxidjának és nitrovegyületének szagát egymással összetéveszteni nem lehet.

Ha azonban a phenilgyököt meg a nitroatómcsoportot $\left(-N \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} \right)$ tartalmazó nitrobenzolnak ($C_6H_5.NO_2$) szagát, ugyancsak a phenylgyököt meg az aldylcsoportot $\left(-C \begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown O \end{array} \right)$ tartalmazó benzaldehydnek, más néven: keserűmandulaolajnak ($C_6H_5.CHO$) szagával hasonlítjuk össze: akkor egyenlő szag üti meg orrunkat.

Azokat a különböző osmogén-alkotórészeket, amelyek egyazon osmophor-alkotórészszel egyenlő szagú vegyületet létesítenek, isosmogén-alkotórészeknek nevezem.

A nitrobenzolban és a benzaldehydben az osmophor-alkotórész egyenlő, az osmogén különböző; van azonban olyan vegyület, amelynek mind az osmophor-, mind az osmogén-alkotórésze más, mint a benzaldehyd, vagy a nitrobenzol: szaga mégis ezeknek szagára emlékeztet. Ilyen a hydrogécyanid. A benzaldehydben vagy keserű mandulaolajban osmophor a phenyl-, a hydrogécyanidban a hydrogécyanid, a benzaldehydben osmogén-alkotórész az aldyl (CHO), a hydrogécyanidban a cyan (CN) — gyök. Ebből a példából következik, hogy különböző osmophor- és különböző osmogéngyökök is egyesülhetnek egyenlő, vagy nagyon hasonlóságú vegyületekké; csak hogy annyira különböző kémiai sajátosságú vegyületek egyenlőségűsége, mint a milyenek a nitrobenzol, a benzaldehyd és a hydrogécyanid, nem gyakran fordulnak elő.

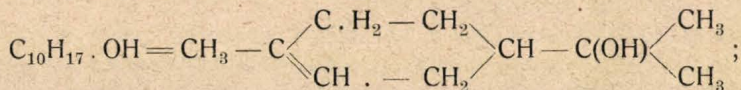
A benzaldehyd és a hydrogécyanid egyenlő szagának okát kereshetnők abban a körülményben, hogy az aldyl- és a cyanatómcsoport szénatomában van valami közös vonás, még pedig az, hogy alkalmas eljárással

mind a kettő carboxyllá $C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown OH \end{array}$ változtatható: de ennek a magyarázatnak

csak akkor volna döntő értéke, ha ismernénk még más aldehidot, vagy más cyanidot is, mely keserűmandulaszagú.

22. Még egy phenolátot és egy észtert mutatok be, mint az egyenlőségűség példáját. A methyl- β -naphtolát $C_{10}H_7.O.CH_3$ szaga annyira

hasonlít a kissé édeskés, de elég hígításban nagyon kedves *narancsvirág-olaj* szagához, hogy az illatszerészetben habozás nélkül használják ennek helyettesítésére. A narancsvirágolaj, miként a rózsaoilaj, vagy más illatos olaj, eléggé bonyolult összetételű.¹ Mellőzve azokat a szénhidrogéneket, amelyeknek kimutatása még további kutatásokra szorul, mint pl. a b. camphen $C_{10}H_{16}$, a decylaldehid $CH_3 \cdot (CH_2)_8 \cdot CHO$, vannak benne: *telítetlen alkoholok*: gerániál $C_{10}H_{17} \cdot OH$, b. linalool, különösen nerol, phenyläethyl-alkohol $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH_{10}$; j. *terpineol*



észterek: methylanthranilát $C_6H_4 \cdot 1NH_2, 2COO \cdot CH_3$, linäylacetát $C_{10}H_{17} \cdot COO \cdot CH_3$; *savak*: phenylecetsav $= -\alpha$ -toluylsav $= C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH$, benzoésav $C_6H_5 \cdot COOH$, melyek együttesen szabják meg a narancsvirág illatát. Közülök különösen a *methylanthranilátra* hívom fel a figyelmet, mely részt tulajdonítanak az olaj szaga előidézésében. Minthogy mind a methyl- β -naphtholátban, mind a methylanthranilátban a *methylgyök* csak *osmophor-alkotórész*, világos, hogy az elsőben a β -naphtolát ($C_{10}H_7O-$), a másodikban az *anthranilát* ($C_6H_4 \cdot 1NH_2, 2COO-$) atómcsoport a szagot, létesítő alkotórész és mint ilyenek bizonyítják, hogy *egy phenolnak savként viselkedő része s egy valóságos savmaradék* isomogén alkotórészek.

23. A következő példa tanulságosan bizonyítja, hogy *valamely vegyület szaga nemcsak a vegyület molekuláját alkotó gyökök minőségétől, hanem helyzetüktől is függ*. A vegyület a vaniliának szagos anyaga: a vanillin, mely alkotása szerint methylprotocatechualdehyd és okszerű képlete: $C_6H_3 \cdot 1OH, 2O \cdot CH_3, 4CHO$. Ez a methylgyöknek a dioxybenzaldehyddel létesített elsőrendű aethere. Osmophor-alkotórésze a methylgyök; osmogén alkotórésze a protocatechualdehyd maradéka. Szagának előidézéséhez föltétlenül szükséges a benzolmaradék (C_6H_3); a benzol hat szénatómának szokásos jelzése szerint 1-gyel van összekötve egy OH-gyök, 2-vel egy másik OH-gyöknek oxigénatóma, melyhez a methylgyök (CH_3) fűződik és 4-gyel egy aldyl-gyök (CHO). Ha a methylgyök az 1-gyel jelzett szénatómhoz kapcsolódó hydroxylgyök hydrogénatómát helyettesíti, a vegyület már nem vanillin, hanem isovanillin, melynek vaniliára emlékeztető szaga nincs. De nem lesz a vegyület vanillin akkor sem, ha az aldylgyök az 1-gyel jelzett szénatómhoz képest nem a 4-gyel jelzett szénatómmal kapcsolódik.

III. A szagok osztályozása a szagérzékre gyakorolt hatás alapján. A szagok elnevezéséről. Az osztályokba foglalt elemek és vegyületek a chemia-rendszerben. A chemiai energia mint a szagkeletkezés tényezője.

24. A szagok közérzésünkre kellemesen, vagy kellemetlenül hatnak. *A kellemes szagot zamatnak vagy illatnak, a kellemetlent büznek nevezzük*. Az illatot a zamattól az a sajátság különbözteti meg, hogy az illat csupán szaglószerünket foglalkoztatja, míg a zamát eszünkbe juttatja a zamatos anyag ízét. Ha elégségesen hígított isoamylacetat $[(CH_3)_2 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_3] - [COO \cdot CH_3]$

¹ A. Tschirch, Handbuch d. Pharmacognosie, II. k., 2. r., 866 l.

gőzének szagát érzem, mintha élvezném egy finom körte kívánatos ízét is. Főltűnő, hogy a *zamatos és illatos vegyületek kivétel nélkül széntartalmúak és többé-kevésbbé bonyolult összetételűek*. A kellemesség foka és a vegyület molekulásúlya között valamely kapcsolatról beszélni, ma még korán van. Különbösen is abban, hogy valamely szag milyen mértékben tessék, vagy ne tessék, része van nemcsak a szagos vegyület gőze eloszaltságának, hanem az egyéni izlésnek is. A gyümölcs-aetherok, vagy illatos vegyületek tömény gőze inkább sért, mint jól eső érzést kelt. Az isoamylacetat közvetlenül szagolva már nem emlékeztet körtére.

A szagokat általánosan a közérzésre gyakorolt hatás szerint jóleső, undorító, émelyítő, szurós, bódító jelzőkkel különböztetjük meg egymástól. Gyakran az izléssel kapcsolatos érzésekkel jelezzük a szag milyenségét, miről az édeskés, savanyú, étvágyat keltő, üdítő, frissítő szag használata tanuskodik. Amilyen tökéletlenül fejezzük ki a szagok minőségét: éppen olyan gyarló a szagok fokozatának megjelölése is. Erős és gyöngye az a két szó, amelyekkel tulajdonképpen nem a szag erősségének, mint inkább egyéni érzésünknek fokáról számolunk be.

Ámbár a szagok egész sorozat kellemes és kellemetlen érzést idéznek elő bennünk: mégis nyelvünk bámulatosan szegény a különféle szagok megnevezésére. A szagot, legyen illat, vagy bűz, rendszerint annak a kémiai összetétele szerint jól, vagy hiányosan, esetleg sehogysem ismert testnek nevével kapcsoljuk össze, amely reánk kellemesen, vagy kellemetlenül ható gázokat, illetőleg gőzöket lövel ki. Így beszélünk chloroform-szagról, narancs-, ibolya-, rezedavirágillatról, hidrogénsulfid-, trimethylaminbűzről stb. De valamely test szagát sokszor csak olyan anyag szagához hasonlítjuk, amelynek szaglószerüvünkre gyakorolt hatása élénken megmaradt emlékezetünkben. A dyphenylmethan $(C_6H_5)_2CH_2$ narancsszagú, de kémiai összetétele nem azonos a narancs héjában levő illanó vegyületével, melynek molekulaképlete, miként még több más szénhidrogéné, $C_{10}H_{16}$.

Szaglással megtudjuk különböztetni a leves, a pecsenye, különféle főzelék, a sajt, a kávé, a gyümölcsök szagát: de a szagukat terjesztő anyagok kémiai összetételéről vajmi csekély sejtelmünk van. Úgy látszik, ez a tárgy eddig senkit sem ingerelt annyira, hogy tanulmányozására időt, fáradságot és költséget szentelni érdemesnek ítélte volna. Ellenben a kémiai kutatásban, a gyógy- és illatszerészetben használt anyagok között soknak kémiai összetételét és mesterséges előállításának módját is, már megállapították.

25. A *zamatos vegyületek kémiai összetétele aránylag kevésbbé bonyolult, mint az illatosoké. Zamatos szaga van néha valamely részben zártan kapcsolt szénhidrogénnek*; ilyen a narancs héjában levő limonén

$(C_{10}H_{16})$, melynek szerkezeti képlete $CH_3 \cdot C \begin{array}{l} \diagup CH_2 - CH_2 \\ \diagdown CH - CH_2 \end{array} CH - C \begin{array}{l} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_3 \end{array}$;

zamatos lehet valamely láncszerűen kapcsolt keton, mint a dimethylketon $(CH_3 \cdot CO \cdot CH_3)$; de mégis legtöbb zamatos szagú vegyületet találunk a paraffin-sorozatba tartozó alkoholgyökök zsírsavas aetherei között. Az iso-

amylisovalerianát $\left(\begin{array}{l} CH_3 \\ \diagdown \\ CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 - COO \cdot CH_2 \cdot CH \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{array} \right)$ hígított gőzének szaga némely almának, az aethylbutyraté $(C_2H_5 - COO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)$

az ananásznak, az aethylpelargonaté ($C_2H_5COO \cdot (CH_2)_7 \cdot CH_3$) a birsalmának szagára emlékeztet.

26. Az illatos vegyületek úgyszólván mind az arómás szénhydrogének származékai és változatos összetételűek. Ime néhány eset:

1. A dioxibenzol monomethylaethere: a guajacol ($C_6H_4 \cdot 1.OH, 2O \cdot CH_3$).

2. Arómás szénhydrogen nitroszármazéka: trinitroisobuthyltoluol [$C_6H_3 \cdot 1CH_3, 3CH(CH_3)_3, 2, 4, 6(NO_2)$]. Ez erős mosuszagú; sokan nem szenvedhetik.

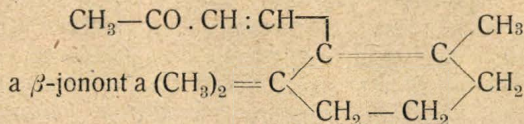
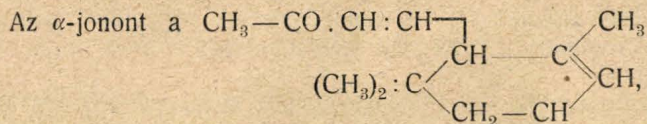
3. Arómás alkohol: benzylalkohol ($C_6H_5 - CH_2 \cdot OH$), cinnamylalkohol ($C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot OH$).

4. Arómás aldehd: benzaldehd ($C_6H_5 \cdot CHO$).

5. Arómás dioxyaldehd alkylaethere: vanillin vagy methylprotocatehualdehd ($C_6H_3 \cdot 1OH, 2O \cdot CH_3, 4CHO$).

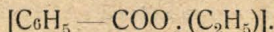
6. Arómás dioxyaldehd alkylenaethere: piperonal = heliotropin = methylenprotocatehualdehd ($C_6H_3 \cdot 1, 2O_2CH_2, 4CHO$).

7. Arómás keton: α - és β -jonon ($C_9H_{15} \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$). Szerkeztük fejt meg az isomeria okát.



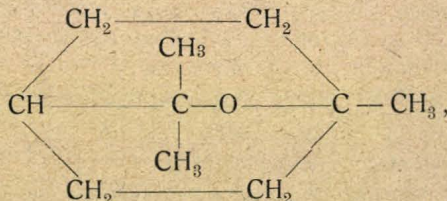
kapcsolás jellemzi.¹

8. Aromás sav alkylgyökkel létesített aethere: aethylbenzoat



9. Aromássav alphylygyökkel létesített aethere: fahéjsavas benzyl [$C_6H_5 \cdot CH = CH - COO - (CH_2 \cdot C_6H_5)$].

A zamatos és illatos szagokon kívül megkülönböztetünk még gyantás, fűszeres, balzsamos, ambrára emlékeztető szagokat, melyek közül a fűszeres és balzsamos jelzőket illatos vegyületekre is alkalmazzák. Az eucalyptol vagy cineol $C_{16}H_{18}O$, melynek szerkezeti képlete:



gyantaszagú, az eugenol $C_6H_3 \cdot 1OH, 2 - O - CH_3, 4CH_2 - CH = CH_2$ fűszeres, a vanillin $C_6H_3 \cdot 1OH, 2 - OCH_3, 4CHO$ balzsamos szagú. Ezek mind

¹ Ferd. Tiemann: Über die Veilchenketone und die in Beziehung dazu stehenden Verbindungen der Citral-(Geranial)-reihe. Bericht d. d. chem. Gesellschaft, 1898, 31. évf., 808. lap.

aromás szénhidrogénszarmazékok. Az ambra-szag anyagának chemiai összetétele még ismeretlen.

A zamatos szag felé közelednek, de vele nem azonosak azok a szagok, amelyek az aethylalkohol, az aethyloxid, az aethylaldehyd, az aceton szagához hasonlítanak. Az aethylalkohol, aethyloxid, aethylaldehyd, aceton a paraffinsorozat szénhidrogéneivel állanak kapcsolatban.

27. *A kellemetlen vagy bűzös szagú anyagok közé tartozik a négy összagú elemi test: a fluor, chlór, bróm és a jód, valamint a gerjesztett szagú ózon is.*

A kellemetlen szagú vegyületek lehetnek *szúrós, fojtó és általában bűzös szagúak*. De a bűzősségnek lehet több fokozata, ezek: a *hagyma, romlott hal, kozmás, kecskékre emlékeztető, visszataszító és undorító szag. Szervetlen és szerves vegyületek lehetnek bűzősek*. A bűzös szerves vegyületek legtöbbször a nitrogenoid elemek, vagy velök rokon, átmenő sajátosságú elemek találhatók meg. Föltűnő, hogy a *bűzös vegyületek legnagyobb része egyszerű összetételű, vagy egyszerű összetételű alapvegyületekre vezethetők vissza*.

I. *Szúrós szagúak*: 1. A halogénelemek vegyületei hidrogénnel; a hidrogénchloroplatinát. 2. Némely szervetlen vagy szerves oxysav: salétromsav, ecetsav.

II. *Fojtószagúak*: 1. A halogénelemek közül az egy- és háromvegyértékű chlórnak vegyületei oxigénnel, vagy oxigénnel meg hidrogénnel: chlórmonoxyd, hypochlórossav, chlórossav; 2. a chlórnak vegyületei a nitrogénoxid és átmenő sajátosságú elemekkel: nitrogénchlorid, phosphortri- és pentachlorid, antimontrichlorid, stannichlorid stb.; 3. a négyvegyértékű kénnek és nitrogénnek vegyülete oxigénnel: kéndioxid, nitrogéntetroxid; 4. a halogénelemeknek vegyületei a thionyl-, sulfuryl-, nitrosyl-, nitroxyl-, phosphoryl-, carbonylgyökkel.

III. *Általában bűzősek*: 1. A kénnek, selennek, tellurnak egyes vegyületei a nitrogénecsoport elemeivel, továbbá a kénnek vegyülete szénnel és a silíciummal. 2. A kénnek, selennek, tellurnak vegyülete alkyl- vagy alphylygyökkel: methylsulfid, aethylsulfid, methyltellurid, phenylsulfid. A polysulfidok kevésbé kiállhatatlanok, mint a monosulfidok. 3. A hydrosulfyl, hydroselenyl, hydrotelluryl-gyöknek vegyülete hidrogénnel, alkyl- vagy alphylygyökkel. Utóbbi vegyületek a mercaptanok. 4. Az NH_2- , $\text{NH}=-$, $\text{N}=-$, PH_2- , $\text{PH}=-$, $\text{P}=-$, $\text{As}=-$, $=\text{As}-\text{As}=-$, $\text{Sb}=-$, $\text{Bi}=-$, $\text{Si}=-$ gyököknek vegyületei hidrogénnel, illetőleg alkyl-, vagy alphylygyökkel. 5. Az isocyanágyöknek ($\text{C}=\text{N}-$) vegyületei alkyl- vagy alphylygyökkel. Ezek a borzasztó szagú carbylaminok. 6. A thyocyan ($\text{CN}-\text{S}-$) és az isothiocyán ($\text{S}=\text{C}=\text{N}-$) vegyületei alkyl- vagy alphylygyökkel. Az alkyl- vagy alphylyisothiocyánátok a mustárolajfélék. 7. A N atómot tartalmazó heterocziklusos vegyületek: pyridin $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

IV. *Inkább nehézszagúak*, mint a szó közönséges értelmében bűzősök: 1. Némely telített vagy telítetlen alkoholok: amyalkoholok, allylalkohol. 2. Telítetlen aldehyd: acrolein $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CHO}$. 3. Thioaldehyd CH_3-CHS . 4. Thiosav: thioecetsav $\text{CH}_3\cdot\text{COSH}$. 5. Thioketon $\text{CH}_3-\text{CS}-\text{CH}_3$. 6. Phenolok: phenol $\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$. 7. Thiophenol $\text{C}_6\text{H}_5-\text{SH}$.

Ha a bűzös szagú vegyületeket a bűzősség foka szerint csoportosítjuk, a következő csoportokhoz jutunk:

I. *Hagymaszagúak*: 1. A hydrosulfyl, hydroselenyl, hydrotellurylgyök vegyülete hidrogénnel, telített vagy telítetlen alkyl- vagy alphylygyökkel. 2. Az isothiocyánátok és 3. a thioacetonek.

II. *Romlott halszagúak*: 1. Némely alkylamin, mint a trimethylamin; 2. a phosphornak, arsennek, antimonnak, bismuthnak hidrogénnel, vagy alkylgyökkel létesített vegyületei: hidrogénphosphid, trialkylphosphin; hidrogénarsenid, tetramethylarsin $(\text{CH}_3)_2 = \text{As} - \text{As} = (\text{CH}_3)_2$; hidrogénantimonid, trialkylantimonin; trialkylbismuthin.

III. *Kozmás szagúak*: 1. Az anylalkohol és homologjai. 2. Némely aromás szénhidrogén: benzol, toluol, xylool, naphtalin stb. 3. Phenolok: phenol vagy oxybenzol, pyrocatechin vagy dioxybenzol, metakresol vagy metaoxytoluol, naphtol vagy α -oxy naphtalin $\text{C}_{10}\text{H}_7 - \text{OH}$.

IV. *Kecskeszagúak*: főleg a capronsav $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ és homologjai.

V. *Visszatartó szagúak*: 1. Az isocyánidok: methylisocyánid $\text{CH}_3 - \text{NC}$.

2. A coniin vagy j, α , n-propylpiperidin $\text{CH}_2 \begin{cases} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{cases} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{NH} \end{cases}$.

VI. *Undorító szagúak*: 1. A hydroselenyl és a hydrotelluryl vegyülete hidrogénnel, vagy alkylgyökkel: methylhydroselenid CH_3SeH . 2. A scato

vagy β -methylindol = $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{C} \\ \text{NH} \end{cases} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH} \end{cases}$.

28. A szagos elemi testek meg a vegyületek, valamint a rádioaktív elemek egyes viselkedése között, úgy látszik, mintha hasonlóságot kereshetnénk és találhatnánk, mert azok is, ezek is külső beavatkozás nélkül, folytonosan szerte-széjjel szórnak kis részecskéket. De a kétféle jelenség között lényeges különbségek vannak. Nevezetesen: a szagos elemek és vegyületek legkisebb szétszóródó részecskéi a molekulák, esetleg molekulacsoportok, a rádioaktív elemeké az atómkok; a szagos elemek és vegyületek molekuláinak szerteszóródását siettetjük, vagy lassíthatjuk: a rádioaktív elemek atómaiát nem; amazoknak molekulái hosszú utat futhatnak be, hiszen nagyobb távolságból is megérezzük szagukat, meghatározhatjuk mozgássebességüket: emezeknek hatása kis távolságra terjed és mozgássebességüket ma még nem ismerjük; a szagos elemek és vegyületek molekuláinak szétszóródása valószínűleg hőfogyasztással jár: míg a rádioaktív elemek atómkokra bomlása hőtermeléssel kapcsolatos folyamat. Röviden: a megállapítható különbségek annyira szembeszökők, hogy belőlük a kétféle jelenség hasonlóságára nem következtethetünk.

Azonban az elemek és a vegyületek szaga meg kémiai természeté közötti kapcsolatot nyomozva, fölvetethetünk egy másik kérdést is, melynek tanulmányozása eredménnyel kecsegtethet és ez a következő: vajjon akkor, amikor a szagtalan elemi testekből, vagy szagtalan vegyületekből szagos vegyület, — avagy: szagos elemek, illetőleg szagos vegyületek fölhasználásával szagtalan vegyület keletkezik: a kémiai energiának valamely hányada, pozitív vagy negatív értelemben, nem vesz-e részt a szagos hatás létrehozásában is? És az a hőmennyiség, amelyet eddig csak a vegyület keletkezésével, vagy felbomlásával hoztunk vonatkozásba: nem csökkenhet, vagy

nem szaporodhatik-e a szaghatást kifejtő molekulák keletkezése révén is? Tudva, hogy vannak egyenlő molekulasúlyú isomervegyületek, melyek lehetnek szagosak vagy szagtalanok, mint pl. a szagos α -naphtylamin és a szagtalan β -naphtylamin, a szagos vanillin és a szagtalan isovanillin: világos, hogy szaguk nemcsak a molekulájukat alkotó atóмок számától, hanem elhelyeződésétől is föltételeződik. Ha pedig ez így van, kérdezhetjük: föltehető-e, hogy azok a helyzetváltozások, a melyekről a molekula szerkezeti képlete ad fölvilágosítást, elegendők a szagidegeket munkavégzésre indítani anélkül, hogy a szagos vegyület keletkezésekor átváltozott kémiai energia valamelyes része a szagot keltő tehetség kifejlesztéséhez ne járult volna.

A kérdés megoldása rendkívül nehéz és olyan finnyás eljárást követel, amilyent a kémiai energiamérés eddigi módszereiben nem találunk meg: de a feladattal foglalkozni kell, ha valamely vegyület szaga keletkezésének összes föltételeit meg akarjuk ismerni.

Dr. Ilosvay Lajos.

Az aluminium viselkedése higanysó-oldatokkal szemben.¹

Irtá: *Vásárhelyi László.*

Ha aluminiumlemezt higanysó oldatába mártunk és azután vízbe helyezünk, már szoba-hőmérsékleten élénk gázfejlődés indul meg. Higanysóknak aluminiumra gyakorolt ezen hatását már régen észlelték és többen irták le. Így 1870-ben Alfred Cossa,² azután C. Jehn,³ Raoul Varet,⁴ Klaudy,⁵ Van Rijn,⁶ M. P. Nicolardot,⁷ St. Minovici és Em. Grocea⁸ és még mások. Nevezettek vizsgálatai részben csak minőségiek voltak és a jelenséget nem is igyekeztek magyarázni, részben bővebben foglalkoztak a kérdéssel. Némelyek amalgam-képződéssel, mások galván-elem keletkezésének tulajdonítják a vízbontást. Minovici és Grocea a higany toxikológiai kimutatására ajánlják a reakciót.

Az irodalomban talált adatok alapján következőkre terjesztettem ki vizsgálataimat:

1. Az aluminium hatásának vizsgálatára különféle töménységű mercurichlorid, mercuricyánid és mercurioxycyánid oldataival szemben, a higany-sók töménységének befolyását megállapítandó.

2. A kezdetben beálló heves reakció mikor lassul.

3. A fejlődő gázok minőségi és mennyiségi vizsgálatára.

4. Mennyiben alkalmas a reakció kis mennyiségű higany kimutatására.

1. A koncentráció befolyása.

Kísérleteimet különféle töménységű mercurisó-oldatokkal és aluminium-darával végeztem.

A mercurisó-oldatokból 200 cm³-t használtam egy kísérlethez s hozzá-

¹ A kir. József-műegyetem általános kémiai laboratóriumában készült dolgozat. Szerző előadta a kémia-ásványtani szakosztály 1921. évi május hó 31-én tartott 170-ik ülésén.

² Chem. Zentrbl. 1870. 470. 615.

³ U. o. 1917. I. 1242.

⁴ Compt. rend. 114. 224. (1892).

⁵ Chem. Zentrbl. 1893. I. 201.

⁶ U. o. 1908. I. 606.

⁷ Bull. [4]. 11. 410. (1912).

⁸ Chem. Zentrbl. 1916. I. 527.

adtam 1 g aluminium-darát. 24 óra múlva az oldatból leszűrtem 100 cm³-t s ennek fele részében, 50 cm³-ben meghatároztam az oldatban levő mercuri- és aluminium-ión mennyiségét.

A mercuri-íont mint mercurisulfidot választottam le és 100 C⁰-on állandó súlyig szárítva mérlegeztem. A mercuricyánid-oldatokat vízfürdön szárazra pároltam, majd ismételten tömény sósavval pároltam be; így itt is chloridok keletkeztek, melyek elválasztása azután semmiféle nehézséget nem okozott.

A cyánidok elroncsolása szükséges, mert ha cyánid-tartalmú mercurisó-oldatba vezetünk kénhidrogéngázt, mercurisulfidkolloidot kapunk, melyből a mercurisulfid nagyon nehezen választható le.

Az aluminiumot, ammoniás közegben ammoniumchloriddal való forralás által, mint hydroxydot választottam le és mint aluminiumtrioxidot mérlegeztem megfelelő izzítás után.

A mercurichlorid-oldatok viselkedését akarva tanulmányozni, hatféle oldatot készítettem. Az első oldat tartalmazta a molekulásúly tizedrészét, 27·12 g mercurichloridot egy literben, tehát tizedmoláris oldat volt. Ennek az alapoldatnak megfelelő hígításával huszad-, század-, kétszázad-, ezred- és tizezredmoláris oldatokat készítettem.

A kísérleteket a fentebb vázolt módon összeállítva, 24 óra múlva megnéztem az oldatokat. Az első négy oldatban (tehát a tized-, huszad-, század- és kétszázadmóláris mercurichlorid-oldatban) bőséges csapadék kiválása és élénk gázfejlődés jelezte a reakciót. Az ezredmoláris oldatnál 24 óra múlva még csak gyenge zavarodás volt, a tizezredmolárisban a reakció alig indult meg és csak 48 óra múlva kezdődött itt is élénkebb reakció.

A vizsgálatokat mennyiségi irányban is elvégezve, a következő eredményeket kaptam:

Kísérletek mercurichlorid-oldatokkal.

Oldatok száma és töménysége	I. 1/10 mol	II. 1/20 mol	III. 1/100 mol	IV. 1/200 mol	V. 1/1000 mol	VI. 1/10000 mol	Megjegyzés
100 cm ³ -ben volt Hg g	1·9868	0·9934	0·1987	0·0993	0·01987	0·002 g	
24 órai hatás után Hg mennyisége	nyomok	semmi	nyomok	semmi	semmi	semmi	Reakció hidrogén-sulfidgázzal
24 óra múlva az oldat 100 cm ³ -ben talált Al ⁺⁺⁺ g	0·3494	0·1352	0·0564	0·0464	nyomok	nyomok	
Reakció lefolyása ...	rohamos	rohamos	kissé lassabb	lassabb	lassú	igen lassan indul	

Az adatokból látszik, hogy a higany csaknem teljesen kiválik az oldatból. Alkalmam volt megfigyelni, hogy ez a kiválasztott higany azután szép gömböcskévé állott össze, a mely jelenség különösen a töményebb oldatoknál volt szembeötlő.

Miután a higany az oldatból kiválik és fémes gömböcskévé áll össze, nagymérvű amalgam-képződésről nem lehet szó, inkább elektromotorikus hatást indíthat meg a kivált higany a higanyzó-oldatban és a képződött rövidre zárt galvánelem is elősegítheti az aluminium oldódását.

(Folytatása következik.)

A Királyi Magyar Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának 1921. évi februárius hó 22-én tartott 177. ülése.

Elnök: Ilosvay Lajos.
Jegyző: Plank Jenő.
Jelen van 53 tag és vendég.

Gróh Gyula ismerteti Hevesy Györggyel közösen végzett munká-

jukat: „Az ólom öndiffúziója megolvasztott és szilárd állapotban.“ Pálinkás, Zechmeister, majd Gróh Gyula ismételt felszólalásai után Ilosvay Lajos „Az anionok újabb osztályozásáról“ tart előadást.

A Királyi Magyar Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának 1921. évi április hó 26-án tartott 178. ülése.

Elnök: Ilosvay Lajos.
Jegyző: Plank Jenő.
Jelen van 28 tag és vendég.

Vásárhelyi László távollmaradása miatt az ülésre hirdetett előadása elmaradt, ezért Plank Jenő ismerteti: „A chloroform és bázis egymásra-

hatásakor lefolyó reakció rendűségéről“ végzett munkájának eredményeit. Buchböck Gusztáv és Zechmeister László hozzászólása után Gróh Gyula említ fel egy a laboratoriumi gyakorlatok alatt észlelt jelenséget, azután elnök az ülést berekeszti.

A Királyi Magyar Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának 1921. évi május hó 31-én tartott 179. ülése.

Elnök: Ilosvay Lajos.
Jegyző: Plank Jenő.
Jelen van 34 tag és vendég.

Gróh Gyula bemutatja Svéhla Gyulának: „Aminosavak és formaldehyd egyensúlya vizes oldatban“ című munkáját. Ilosvay Lajos hozzászólása után Vásárhelyi László megtartja: „Aluminium aktiválása higanyzókkal“ című előadását. Laker Antal és Plank Jenő felszólá-

lása után Bernauer Zsigmond indítványozza, hogy a Magyar Chemiai Folyóirat kis terjedelmére való tekintettel, amit a nagy költségek tesznek szükségessé, ezentúl az ülések jegyzőkönyvei a legrövidebben legyenek közlendők. A szakosztály az indítványt elfogadja és erre utasítja a jegyzőt. Elnök az ülést berekeszti s egyszersmind bejelenti, hogy a legközelebbi ülés csak ősszel lesz.

Kivonat a szakosztályok ügyrendjéből.

II. A szakosztályok tagjai.

7. A szakosztályoknak vannak :
 - a) rendes,
 - b) rendkívüli és
 - c) vendégtagjai.
8. Valamely szakosztálynak *rendes* tagja a Természettud. Társulat minden fővárosi és vidéki tagja lehet, aki *ebbeli óhaját* a szakosztály *elnökénél* vagy *jegyzőjénél* bejelenti.
9. Valamely szakosztály rendkívüli tagjai lehetnek :
 - a) Más szakosztály tagjai,
 - b) Az osztályülések iránt érdeklődő nem társulati tagok, a kik a szaküléseken való részvételüket két rendes tag útján a szakosztály elnökénél vagy jegyzőjénél minden év elején bejelentik.
10. Egy szakosztályi ülés vendége lehet minden érdeklődő, kit valamely rendes tag arra az ülésre bevezet.
11. A rendes tagok jogai
 - a) Az osztályüléseken jelen lehetnek,
 - b) Az aktív és passzív választási jog,
 - c) Előadásokat tarthatnak,
 - d) Az előadásokhoz hozzászólhatnak,
 - e) A szakosztály céljaira vezető indítványokat tehetnek.
12. A rendkívüli és vendégtagok jogai a megelőző 11 §. b) és e) pontja alatt említett jog kivételével ugyanazok.

Kivonat a chemiai szakosztály ügyrendjéből.

Az előadások rendje.

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, a kik dolgozataikat felolvasatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, a ki e dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendes tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás rend-

szerint fél óránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kivánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömört rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén, vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.

Mondanivalók.

1. A Magyar Chemiai Folyóirat 27. évfolyamának 4—6. füzetét veszik olvasóink. Az előző füzetek mellől, a szerző hosszú betegsége miatt, elmaradt Buchböck Gusztáv „Physikai-chemiai mérő módszerek“ című munkája; a munka most már kész és a hátralékos néhány ívet elküldjük előfizetőinknek. Kérjük ügytársainkat, szíveskedjenek lapunkat ismerőseik körében megismertetni és terjeszteni. Minthogy pedig e lapot csak tetemes áldozatokkal tarthatjuk fenn, hátralékos aláíróinkat a díjak szíves beküldésére kérjük, a melynek könnyebb befizetése végett az első füzethez már megcímzett utalványt csatoltunk.

2. Lapunk teljes évfolyamai részben még kaphatók. A melléletek közül már csak a következők vannak meg: Bartal Aurél „Szerves készítmények előállítása“, Gsell János „A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei“, Zemplén Géza „Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk“, Weszelszky Gyula „A rádióaktivitás“.

Ezek a melléletek külön könyv alakjában is megszereshetők a titkári hivatalban (Budapest, VIII. kerület, Eszterházy-utca 16. szám alatt).

Társulati **rendes tag** minden magyar állampolgár lehet, a ki a természettudományok iránt érdeklődik s a kit egy társulati tag ajánl. — Az évi tagdíj vidéken 70 korona, Budapesten 80 korona, a mely összegért a Természettudományi Közlöny évi folyama jár. — Tagsági levél 8 kor. — **A kik nem lehetnek rendes tagok (középiskolai tanulók, erkölcsi testületek), mint előfizetők a Közlönyt évi 80 koronáért kapják.** — A Pótfüzetek díja 20 kor. — A Könyvkiadó-Vállalat évi díja 3 évi kötelezettséggel tagoknak és előfizetőknek 50 kor. — A Chemiai Folyóirat évi díja tagoknak és előfizetőknek 30 kor. — Az Állattani Közlemények évi díja 20 kor. — A Botanikai Közlemények évi díja 20 kor. — **Alapítványok: örökítő tagsági díj:** (melynek fejében a Közlöny jár) budapesti tagtól 1600 kor., vidékitől 1400 kor. **Pártoló tagsági díj:** (melynek fejében a Közlöny, Pótfüzetek és a Könyvkiadó-Vállalat kiadványai járnak) 4000 kor. Alapítvány a Könyvkiadó-Vállalatra 1000 korona, az Állattani Közleményekre 400 korona, a Botanikai Közleményekre 400 korona, a Magyar Chemiai Folyóiratra 600 kor. Alapítványokat erkölcsi testületek is tehetnek. — A Társulat éve januáriussal kezdődik; az évközben belépő tagok és előfizetők tehát megkapják a Társulat folyóiratának egész évi füzeteit. — Tagválasztás van — a nyári szünet kivételével — minden hónap harmadik szerdáján.

MAGYAR
CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA.

ILOSVAY LAJOS

BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV
SZARVASY IMRE

BUGARSZKY ISTVÁN
WESZELSZKY GYULA

KARLOVSZKY GÉZA
'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1921. JULIUS—DECZEMBER

XXVII. ÉVFOLYAM. 7—12. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1921

TARTALOM.

	Oldal
Az alumínium viselkedése higanysó-oldatokkal szemben. (Folytatás.) Irta: <i>Vásárhelyi László</i>	37
A salicin egynehány nitrogéntartalmú származékáról és új oxy-benzyl-aminokról. Irták: <i>Zemplén Géza</i> és <i>Kunz Alfonz</i>	43
A salicinrhodanidról és disalicindisulfidról, Irta: <i>Hoffmann Sándor</i>	46
Phenolok alkylezése benzolsulfosav-esterekkel. Nehány új morphin-aether. Irta: <i>Földi Zoltán</i>	48
A pikamar szintézise. Irta: <i>Mauthner Nándor</i>	55
Adalék az allylresorcin és allylhydrochinon szerkezetének ismeretéhez. Irta: <i>Mauthner Nándor</i>	57
A metadioxybenzaldehyd szintézise. Irta: <i>Mauthner Nándor</i>	60
Ammonia-szintézis kolloid katalizátorokkal. Irta: <i>Plank Jenő</i>	62
A phenolok ferrichlorid-reakcióját módosító ion-hatások. Irta: <i>Kazay Endre</i>	65
Szénoxid-fejlesztés nyomás alatt. Irta. <i>Plank Jenő</i>	67

== Czimlap és tartalomjegyzék a Magyar Chemiai Folyóirat 1921. évfolyamához. ==

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le, lehetőleg a félv egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefelenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, de átszövegezés nélkül.

A szerzők addig míg ez a nagy drágaság tart, ingyen csak 10 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal, vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelenyomatok: dr. P l a n k J e n ő műegyetemi adjunktus czimére (Budapest, I., Gellért-tér 4. sz.) küldendők.

Megjelenik minden hónap 25-éig legalább is 1 nagy nyolczadrét ivnyi tartalommal és 1 ivnyi melléklettel, rajzokkal.

MAGYAR
CHEMIAI FOLYÓIRAT
 HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot a Társulat tagjai és a Term. Közölny előfizetői 30 K.-ért kapják; nem tagok részére előfizetési ára 50 K.

XXVII. KÖTET.

1921. JULIUS—DECZEMBER

7—12. FÜZET.

Az aluminium viselkedése higany-só-oldatokkal szemben.

Irta: *Vásárhelyi László.*

(Folytatás.)

A *mercuricyánid-oldatok* vizsgálata céljából az alapoldatot szintén tízdmolárisra készítettem, tehát 25·24 g mercuricyánidot oldottam fel egy liter vízben. A többi oldatok huszad-, század-, kétszázad-, ezred- és két-ezredmolárisak voltak.

Kísérleteim eredményeit a következő táblázatban foglaltam össze:

Oldatok száma és töménysége	I. 1/10 mol	II. 1/20 mol	III. 1/100 mol	IV. 1/200 mol	V. 1/1000 mol	VI. 1/2000 mol
100 cm ³ -ben eredetileg volt Hg g	2·0042	1·0021	0·2042	0·1002	0·0204	0·0100
24 órai hatás után 100 cm ³ -ben volt Hg g...	0·1325	0·0202	0·0020	0·0004	0·0119	0 0100
100 cm ³ -ből kivált Hg 24 óra alatt g ... és százalékban...	1·8717 93·8	0·9819 98·2	0·2022 99·0	0·0998 99·8	0·0085 41·7	semmi
Reakció lefolyása	pár pillanat múlva megindul, rohamos lesz, élénk HCN és H ₂ fejlesztése mellett.		Igen lassan indul, 1 óra múlva itt is élénk reakció, erős HCN mag.		Még lassabban indul meg, de egy nap múlva már gyenge HCN szag is van.	10 nap múlva sincs változás.

Itten az aluminium nem marad az oldatban, hanem, mint azt már R. Varet 1892-ben megállapította, az átmenetileg képződött aluminium-cyánidot a víz hydrolizálja és aluminiumhydroxid képződik.

Ha megfigyeljük a reakcióedényekben a kiváló csapadék formáját, azt találjuk, hogy a csapadék teteje tipikus fehér aluminiumhydroxidsolból kiváló koagulumokra emlékeztet. Így közelfekvő az a föltevés, hogy az I. oldatban talált aluminium is csak mint aluminiumhydroxidsol van az oldatban.

Ha a kivált higany mennyiségeket az eredetileg jelen volt mercuri-ion százalékában adjuk meg, akkor itt is azt találjuk, mint az előző esetben, hogy csökkenő koncentráció esetén a kiváló higany mennyiség százalékos

arányszáma nő a IV. oldatnak megfelelő hígításig, azután 0·02⁰/₀-os Hg-tartalmú oldatnál már csökken és 0·01⁰/₀-os Hg-tartalmú mercuricyániddal a reakció még több nap múlva sem vezetődik be. Tekintve azt, hogy a mercuricyánid tipikusan kevésbé dissocziáló vegyület, ez az eredmény mintegy előre várható is, hogy nagyon híg mercuricyánid-oldatok meg sem indítják a reakciót.

A *higanyoxycyanid*-oldatok vizsgálatára tértem át ezután. A „hydrargyrum oxydatum“ összetétele Richard és K. Holdermann vizsgálatai szerint a következő képletnek felel meg: $\text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2$, tehát tulajdonképpen bázikus cyánid. Kísérleteimhez Merck-féle készítményt használtam, melynek tisztaságát K. Holdermann szerint ellenőriztem. Az oxycyanid-oldathoz konyhasót adtam és methylorange jelenlétében tizednormál sósavval titráltam. 1 g tiszta oxycyanid közömbösítésére 42·7 cm³ n/10 sósavoldat kell.¹

A titrálás alapja a következő egyenlet: $\text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2 + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{HgCl}_2 + \text{Hg}(\text{CN})_2$, ebből a higanyoxycyanid tizedgrammegyenértéke 23·468 g. (Molekulasúly 469·36).

A sónak csekély oldhatósága (1·34:100), továbbá aránylag nagy molekulásúlya miatt, az alapoldatot ¹/₄₀-ed-molekulárisra vettem. Vagyis az alapoldat litere 11·73 g mercurioxycyanidot tartalmazott. A többi oldatok nyolczvanad-, négyszázad-, négyezred- és nyolczezred-molárisak voltak. A kísérlelekhez itt is 1 g aluminium-darát és 200—200 cm³ oldatot használtam.

Kísérleteim eredményét az alábbi táblázatban állítottam össze:

Oldatok száma és töménysége	I. 1/40 mol	II. 1/80 mol	III. 1/400 mol	IV. 1/4000 mol	V. 1/8000 mol
100 cm ³ -ben volt eredetileg Hg g	1·0033	0·5016	0·1003	0·0100	0·0050
24 óra múlva az oldatban levő Hg g... ..	0·0255	0·0026	semmi	0·0040	0·0010
100 cm ³ -ből 24 óra múlva kivált Hg g százalékban	0·9778 97·8	0·4990 99·1	0·1003 100	0·0060 60	0·0040 80
Reakció lefolyása	pár perc múlva kezdődik csak, de azután rohamos gázfejlődés, HCN szag.	Mint előbb, csak körülbelül 5 perc múlva indul.	Mint előbb, csak még lassabban indul.	12 óra múlva kevés fehér csapadék, gyenge gázfejlődés.	24 óra múlva kevés fehér csapadék, gyenge gázfejlődés.

Az utolsó oldatban a fehér csapadék mennyisége napról-napra növekszik. Tíz nap múlva itt is gyenge cyánhydrogén-szagot észleltem.

Látjuk tehát, hogy bizonyos hígításnál (0·01 g Hg pro 100 cm³) a reakció itt is észrevehetőleg lassúbb, de azért alacsonyabb töménységű oldatban is végbemegy.

A lúgos sónak megfelelően itt az aluminiumhydroxid könnyen kiválik; kolloid oldat nem keletkezik.

¹ Lásd L. Rosenthaler: Neue Arzneimittell organischer Natur. Berlin Springer. 1906.

2. A reakció időbeni lefolyása. Hogy a reakzióról teljesebb képet kapjak, most a kiváló szilárd csapadékokat tettem vizsgálat tárgyává.

A minőségi vizsgálatok azt mutatták, hogy a vizsgálat alá vett sók esetén a csapadék változatlan aluminiumból, aluminiiumhydroxidből és fémhiganyból áll, mely legtöbbször gömböcskék alakjában szabad szemmel is felismerhető.

A fent említett alkotórészek pontos meghatározása csaknem lehetetlen. Két lehetőség előtt állottam. A csapadékot salétromsavban oldva, az aluminiiumhydroxid és a higany oldatba mennek, a fémaluminiium nem. Itt csak az a baj, hogy az aluminiiumhydroxid nem oldódik teljes egészében.

Ha ellenben először lúggal kezeljük a csapadékot az aluminiiumhydroxid kioldására, akkor az aluminiium is oldódni kezd. A higanyra kapott értékek ennél fogva pontosak, az aluminiiumhydroxidra kapott adatok csak megközelítők.

Kísérleteimhez huszadmolekulális mercurichlorid- és mercuricyánid-oldatot vettem, továbbá negyvenedmolekuláris mercurioxicyánid-oldatot.

Mindenik oldatból öt kis hengerüvegbe lemértem 20—20 cm³-t és hozzáadtam 0·1—0·1 g aluminiium-darát. 24 óránként leszűrtem mind a három oldatból 1—1 edény tartalmát s a csapadékban meghatároztam a higany és az aluminiiumhydroxid mennyiségét. Így öt napig kísértem figyelemmel a reakciót.

Kísérleteim eredményei a következők:

Idő	I. 20 cm ³ -ben 0·1987 g Hg		II. 20 cm ³ -ben 0·2004 g Hg		III. 20 cm ³ -ben 0·2006 g Hg	
	HgCl ₂ oldatból a csapadékban talált		Hg(CN) ₂ oldatból a csapadékban előállított		HgO . Hg(CN) ₂ oldatból a csapadékban előállított	
	Hg-nak megfelelő HgS	Al(OH) ₃ -nak megf. Al ₂ O ₃	HgS	Al ₂ O ₃	HgS	Al ₂ O ₃
1 nap mulva	% 81·2 0·1899 Hg = 0·1615	% 3·6 0·0069 Al = 0·0036	% 64·6 0·1498 Hg = 0·1292	% 60·90 0·1147 Al = 0·0609	% 22·95 0·0532 Hg = 0·0459	% 74·4 0·1404 Al = 0·0744
2 nap mulva	% 82·4 0·1920 Hg = 0·1637	% 10·14 0·0196 Al = 0·0104	% 67·15 0·1560 Hg = 0·1343	% 65·20 0·1234 Al = 0·0652	% 69·1 0·1606 Hg = 0·1383	% 77 0·1452 Al = 0·0770
3 nap mulva	% 82·6 0·1925 Hg = 0·1640	% 10·6 0·0200 Al = 0·0106	% 68·9 0·1600 Hg = 0·1378	% 71·30 0·1345 Al = 0·0713	% 71·45 0·1650 Hg = 0·1423	% 81·4 0·1533 Al = 0·0814
4 nap mulva	% 82·8 0·1930 Hg = 0·1645	% 12·7 0·0241 Al = 0·0127	% 70·35 0·1632 Hg = 0·1407	% 71·60 0·1350 Al = 0·0716	% 71·35 0·1657 Hg = 0·1427	% 82·7 0·1560 Al = 0·0827
5 nap mulva	% 85·0 0·1980 Hg = 0·1688	% 13·2 0·0250 Al = 0·0132	% 77·5 0·1799 Hg = 0·1550	% 73·3 0·1382 Al = 0·0733	% 71·30 0·1656 Hg = 0·1426	% 83·4 0·1572 Al = 0·0834

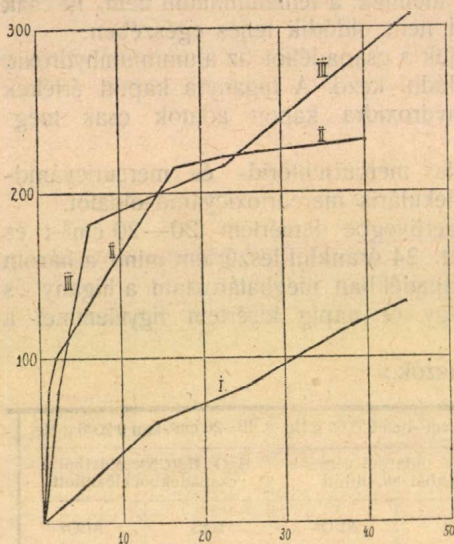
A százalékok a kivált higany, illetve oldatba ment és hydroxidá alakult Al mennyiségét mutatják.

Ezekből az adatokból látható, hogy a reakció tulajdonképpen az első 3 nap alatt lezajlik, azután úgy a kiválasztott higany mennyisége, mint a képződő aluminiiumhydroxid mennyisége lényegesen nem szaporodik.

Érdekes megfigyelésem még az, hogy az alkalmazott aluminiium-mennyi-

ségnek csak 12—13⁰/₀-a alakult át alumíniumhydroxiddá. Igaz ugyan, hogy egy előbbi hasonló feltételek mellett végrehajtott kísérletnél az alumínium 70⁰/₀-a oldatba ment, de ez mégsem tesz ki többet, mint 82—83⁰/₀-át az alkalmazott alumíniumnak. A többi mint fém visszamarad, részben megkolloid alumíniumhydroxid alakjában van az oldatban.

Az eredményekből megállapítható az is, hogy jöllehet az oldat és az alumínium mennyiségének az aránya ugyanaz volt, mint az előző kísérleteknél



(ott 200 cm³ oldathoz 1 g alumíniumot, itt 20 cm³-hez 0·1 g-ot vettem), a kivált higany mennyisége nem egyezik a két kísérlet adatai szerint. Így az első kísérletsorozatnál az I. számú szintén huszadmolekuláris mercurichlorid-oldatból 24 óra alatt a higany csaknem teljesen kivált, a 20 cm³ oldattal végzett kísérletnél csak 81·2⁰/₀-a vált ki a higanynak 24 óra alatt. Ez a körülmény arra mutat, hogy ennél a reakciónál csak abban az esetben lehet az eredményeket összehasonlítani, ha az alkalmazott reagáló anyagok abszolút mennyiségei is megegyeznek. Ez nem jelenti azt, hogy a jelen esetben például a szilárd termékek viszonylagos mennyiségeinek vizsgálatánál ne adjunk előnyt a kisebb mennyiségeknek, minthogy azok feldolgozása könnyebb.

3. A fejlődő gázok vizsgálata. Vizsgálatom nem volna teljes a fejlesztett gázok mennyiségének tanulmányozása nélkül.

Ebből a célból többnapos kísérleteket végeztem ugyanolyan töménységű mercurisó-oldatokkal, mint a melyet a szilárd reakciótermékek viszonylagos mennyiségének megállapítása céljából végzett kísérleteim alkalmával használtam; tehát huszad-molekuláris mercurichloridot és mercuricyánidot és negyvened-molekuláris mercurioxycyanidot. A felhasznált oldat mennyisége 50—50 cm³ volt, az alkalmazott alumínium-dara 0·25 g.

Huzamosabb ideig figyelve a fejlődő gáz mennyiségét, következő eredményekhez jutottam:

Mercurichlorid		Mercuricyánid		Mercurioxycyanid	
oldatok alkalmazása esetén					
20 percz mulva..	2·98 cm ³	1 ó. 15 p. mulva	75·84 cm ³	1 ó. 38 p. mulva	72·98 cm ³
13 ó. 39 p. mulva	64·38 "	2 " "	100·65 "	8 " 23 " "	186·77 "
24 " "	92·43 "	16 " 45 " "	216·16 "	22 " 8 " "	221·20 "
37 " 15 " "	132·30 "	22 " 35 " "	222·28 "	29 " 53 " "	240·11 "
46 " 10 " "	151·75 "	41 " 35 " "	231·61 "	46 " 38 " "	314·20 "
61 " 55 " "	178·95 "				
68 " 50 " "	188·20 "				

Még tanulságosabbak lesznek ezek az eredmények, ha a számértékeket koordináta-rendszerbe mérem fel és pedig az ordinátára a fejlődött gázt cm^3 -ekben, az abszcissán az időt órákban kifejezve.

Látjuk ebből, hogy az I. sz. lankásan emelkedő görbe a mercurichlorid és aluminium között végbemenő reakciót lassú, egyenletes hidrogénfejlődéssel kapcsolatosan lefolyó reakciónak mutatja. A II. és III. sz. görbe a higanycyánid-, illetve -oxycyánidoldatoknál eleinte rohamos gázfejlődést lassúbb gázfejlődés követ, amit a görbe hirtelen emelkedése mindkét esetben a kezdeténél mutat.

* * *

A fenti vizsgálatokat kiegészítendő, a fejlődő gázok minőségét vizsgáltam meg és azt találtam, hogy mind a három vegyületnél hidrogén keletkezett.

Kísérleteim eredményeit a következőkben foglalom össze:

1. Higanysó-oldatokkal a fém-aluminium, aluminiumhydroxid képződése és higany kiválása mellett hidrogént fejleszt.

2. A fejlődő hidrogén mennyisége a mercurichlorid alkalmazása esetén az idővel arányosan növekszik; a hidrogénfejlődés egyenletes.

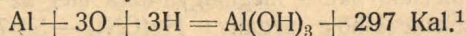
3. Mercuricyánid- és oxycyánid-oldatok esetén a hidrogénfejlődés kezdetben rohamos, később válik egyenletesebbé.

4. A reakció termékei mind a három só oldatánál fém-higany, aluminiumhydroxid és hidrogén; a cyánidoknál hidrogencyánid is képződik.

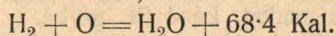
5. Töményebb oldatok esetén a reakció gyorsabb lefolyású, hígabb oldatoknál mindig lassúbb és lassúbb lesz.

* * *

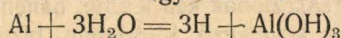
Ha az előző vizsgálatok tárgyát képező reakciók okát kutatjuk, akkor úgy találjuk, hogy azok két tényezőtől tevődnek össze. Az egyik az aluminium nagy hajlandósága az oxidációra, illetve hidratképzésre, mert az aluminiumhydroxid keletkezéséhez elemeiből



felülmulja annak a vízmennyiségnek keletkezéséhez, mely egy molekulásúly hydroxid keletkezésekor szétbomlik, mert



Így ha a reakció az alábbi egyenlet szerint folya le:



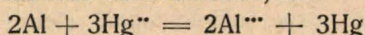
a keletkező, illetőleg felszabaduló energiamennyiség (297.0 kal.) az eltűnővel szemben (három molekula víz képződéshője ellentett előjellel $3 \cdot 68.4 = 205.2$ kal.) 95.2 kal. felszabaduló energiamennyiséggel járó folyamat. Ennélfogva ez a közelítő thermochemiai megfontolás arra a felfogásra vezetne, hogy ha valamiféle energiafajtával a víz szétbontását elősegítő, ez a reakciót bevezetné s a már megindult reakció azután ilyen módon megindítva, a saját maga termelte hővel végbemegy. Felfogásom ebben a tekintetben P. Nicolardot² felfogásával analog természetű. A keletkező aluminiumhydroxidnak az a sajátja, hogy sok vizet zár magába, nem jár hőfogyasztással; ismerve azt, hogy $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}_3$ összetételű vegyületek létezését megállapítva kitűnt, hogy ily hidratok képződése hőtermeléses

¹ A thermochemiai adatokat lásd: L a n d o l t - B ö r n s t e i n : Tabellen.

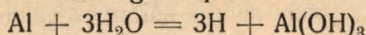
² loc. cit.

folyamat.¹ Ennélfogva a fenti reakcióegyenlet hőtermelési viszonyait a vázolt fejtegetés közelítőleg megadja.

Ha most a *mercurichlorid-oldat* találkozik fém-alumíniummal elegendő víz jelenlétében, akkor, minthogy az elemek feszültségi sorozatában a higany megelőzi jóval az alumíniumot, természetes, hogy itt higanykiválásnak és alumínium-iónizálódásnak kell bekövetkeznie, az



ión-egyenlet értelmében. Tekintettel arra, hogy ez a folyamat momentán bekövetkezik, hiszen pár óra múlva már egy kivált higanygömböcskét lehet észlelni és minthogy a keletkező alumínium-vegyület hidrolizise energiát termelő folyamat, ez a reakció igen alkalmas a fentebb vázolt főreakció



kiváltására. Hogy a főreakció, a higanynak az oldatból való teljes kiválása után, tovább megy, az a reakció hőtermelési viszonyaiból következik.

Minthogy az alumíniumvegyületek oldódás közben hidrolízis folytán vizet vesznek föl, a reakció-egyenlet pontos megismerése külön tanulmány tárgyának bőséges anyag, ezért ezt később fogom vizsgálat tárgyává tenni.

A *mercuricyánid*-oldat hatását R. V a r e t² magyarázata alapján közbenső alumínium-amalgamképződéssel lehet magyarázni.

A keletkező alumíniumcyánid azonban nem marad meg, hanem felbomlik alumíniumhydroxidra és cyánhydrogénre, tehát a keletkező alumíniumhydroxid képződési hőjét a cyánhydrogén képződéshője csökkenti, mert a HCN képződéshője oldatban — — 24·4 kal. Mindazonáltal még mindig marad fenn akkora hőmennyiség, hogy a reakciónak ez az úgynevezett kiváltó folyamata mintegy lökészerűleg megindítsa a reakciót, melyet a II. számú görbe alakja is jelez. Külsőleg pedig a törés után, tehát 15 óra múlva finom gömböcskékben kivált már a higany, de az alumíniumhydroxid és hydrogén mennyisége mégis folyton szaporodik.

A nagyobb inicziáló hatást megmagyarázza még az a körülmény, hogy a mercuricyánid keletkezéshője negatív: $\text{Hg}(\text{CN})_2$ — 56·7 Kal., tehát szétbomlásánál energia szabadul fel.

A *mercurioxyánid*-oldatnál, minthogy a vegyület összetétele hasonló az előbbihez, a hatás is analog. Lásd III. görbe.

Hogy a fentebbi felfogásnak megfelelően a reakció inicziáló hatásának nem feltétlenül ion-reakciónak kell lennie, hanem elektrochemiai hatások is elegendők erre, azt a következő kísérletem bizonyítja. Egy barométercsőbe beletöltöttem higanyt, 20 cm³ desztillált vizet és 0·2 gramm alumíniumdarát. A megtöltött csövet higannyal telt kádba helyeztem, így felül maradt a víz az alumíniummal s az így összeállított csövet megfigyeltem. 12 nap múlva a víz felett 1 cm³ gázt figyeltem meg, a gázfejlődés azután folytatódott és pedig

20 nap múlva összegyűlt	13 cm ³
30 " " " "	15 " "
50 " " " "	20 " "

A gáz hydrogénnek bizonyult. Itt az inicziáló hatás nyilván nem lehetett más, mint az Al | víz és Hg | víz között fennálló potenciálkülönbség.

¹ K. A. Hofmann: Lehrb. d. anorg. Experimentalchemie, Braunschweig, 1918, 496. oldal.

² I. cit.

Végezetül St. Minovici és Grocea közleménye alapján megvizsgáltam azt a reakziót, a mely akkor áll elő, ha fém-alumíniumra pár csepp higanyst cseppentünk. Ha elég tömény az oldat, beszáradás után a fém felületéről fehér fonalak alakjában alumíniumoxid nő ki bőségesen. Ennek a reakciónak az érzékenységet állapítottam meg. Erre a célra oly szublimat-oldatot használtam, mely 100 cm³-ben körülbelül 1 g higanyt tartalmazott. Ezt hígítottam ötszörösére, tízszeresére, tizenötszörös és húszszorosára. Oldataim töménysége volt:

I. 100 cm ³ -ben	-----	1 g higany	III. 100 cm ³ -ben	-----	0.1 g higany
II. 100 "	-----	0.2 " "	IV. 100 "	-----	0.066 " "
		V. 100 cm ³ -ben	-----		0.05 g higany.

Az első kettő aránylag hamar reagált az alumíniummal, a III. oldat már csak hosszabb idő múlva, a két utolsó egyáltalán nem. A reakció határa tehát a 0.1 g higany 100 cm³ mercurichlorid-oldatban. Két cseppet véve a reakcióhoz, ennek térfogata 0.1 cm³ lévén, ebben kb. 0.0001 g higany van, ezt a fentebb leirt reakcióval még ki lehet mutatni.

Tekintve azt, hogy a gyakorlatban 1‰ töménységű mercurichlorid-oldatokkal dolgoznak, melyek 100 cm³-ében 0.1 g nincs, ennél fogva a reakciót olyan érzékenynek nem lehet tartani, mint azt a fentemlített szerzők leírják.

Minthogy azonban még 0.0271‰-os, tehát 0.2‰-es oldat is adja fém-alumíniummal pár óra múlva a hidrogénfejlődéssel járó hydroxidleválást, ez a mód sokkal érzékenyebb reakcióját adja a mercuri-sóknak és nézetem szerint a higany toxicologiai kimutatására teljes sikerrel alkalmazható.

* * *

Kedves kötelességnek teszek eleget, midőn volt főnökömnek és mesteremnek, Dr. Illosvay Lajos műegy. ny. r. tanár úrnak azért a jóindulatú támogatásáért, a mellyel tanulmányomat elősegítette, e helyen is hálás köszönetet mondok.

A salicin egynéhány nitrogéntartalmú származékáról és új oxy-benzyl-aminokról.¹

Irták: Zemplén Géza és Kunz Alfonz.

A salicin acetylezéskor egy már régen ismert tetraacetyl-vegyület² alakul át, miközben — feltevés szerint — csak a glykose-hydroxylok acetyleződnek és a saligenin-gyök hydroxylja érintetlen marad. Egyikünk³ vizsgálatai szerint ez a tetraacetyl-vegyület jégécetben oldott brómhydrogén hatására egy különösen szépen kristályosodó brómtartalmú terméket ad. E brómtermék, mely a saligenin-gyök hydroxyljának brómmal való kicserélődése folytán keletkezik, számos új és érdekes vegyület kiindulási anyaga, amelyekről alábbiakban számolunk be.

¹ Dolgozat a kir. Műegyetem szerves kémiai laboratóriumából. Előadva a kémia-ásványtani szakosztály 1921. évi október hó 25-én tartott 181. ülésén.

² Schiff: Liebig's Annalen 154, 14 (1870).

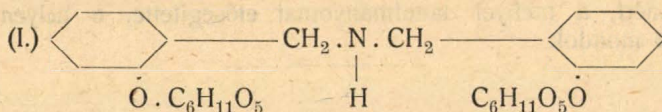
³ Zemplén: Ber. d. d. chem. Ges. 53, 996 (1920).

A brómtermékek ezüstkarbonáttal való cserebomlásakor oly reakciótermék keletkezik, amelyből többszöri átkristályosítás után csak *tetraacetylsalicin* volt elkülöníthető. Mivel a tetraacetyl-salicin átkristályosítással igen jól tisztítható, kézenfekvő az a feltevés, hogy a reakciótermékben egy másik anyag is jelen volt, talán egy *aetherszerű vegyület*, amelynek keletkezése két salicin-gyökből vízmentes oldószerekben elméletileg előre látható, de amelyet mindeztideig elkülöníteni nem sikerült.

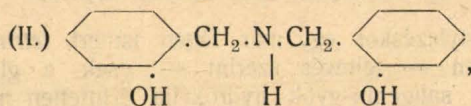
A brómtermékből ezüstnitrát hatására jól kristályosuló, nitrogéntartalmú anyag keletkezik, amely azonban ismételt tisztításra hasonlóképpen csak tetraacetylsalicint ad. Nyilvánvalóan az átmenetileg keletkező *nitrát* nem állandó és alkohol hatására tetraacetylsalicinná alakul át.

Sokkal jelentősebb eredményre vezettek azok a kísérletek, amelyek tárgyául a brómtermékek nitrogéntartalmú szerves bázisokkal és ammoniával való átalakulását választottuk. Ilyen módon oly salicin-származékokhoz jutottunk, amelyekben a saligenin-gyök oldalláncza nitrogéntartalmú atómcsoportokat tartalmaz. Hasonló anyagok úgy a természetes, mint a mesterséges glükosidok között ismeretlenek voltak. Ezen salicin-származékoknak híg sósavval való hidrolizisekor d-glukóz mellett az o-oxy-benzylamin típusához tartozó új bázisos fenolok keletkeznek.

A tetraacetyl-salicinbromid könnyen reagál ammoniával, ha a brómterméket alkoholos, vagy methylalkoholos ammoniával rázzuk. Ekkor először is a bróm cserélődik ki egy amino-csoporttal, és egyúttal az acetyl-csoportok lehasadnak. A reakció azonban épp oly kevésbé áll meg ezen a ponton, mint ahogyan halogenalkylekből és ammoniából sem tudunk tisztán elsőrendű amint előállítani, mert egyszersmind másod- és harmadrendű bázisok is képződnek. A mi esetünkben az elsőrendű amint egyáltalában nem lehet elkülöníteni. Az oldatból lassanként a másodrendű amin (I.), a *disalicinamin* kristályosodik ki.



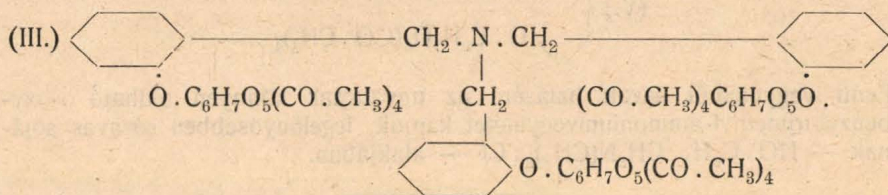
A híg savakkal való hidrolízis glükózhoz és egy, már ismeretes¹ oxybenzylamin származékhoz, a di-o-oxybenzylaminhoz vezet (II.).



amely úgy híg savakban, mint lúgokban oldható. Miután ezen vegyület szerkezete korábbi vizsgálatok révén teljesen fel van derítve, úgy ebből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a tetraacetyl-salicinban az oldalláncz hydroxylja szabad, és csak a brómhydrogén fentemlített hatására cserélődik fel brómmal.

¹ Emmerich: Liebigs Annalen 241. 349 (1887); Paal und Senninger: Berichte d. d. chem. Ges. 27. 1800 (1894).

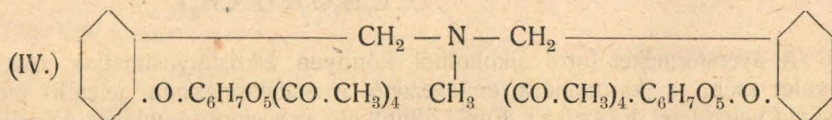
A di-salicin-amin anyalúgja tartalmazza a harmadrendű bázist, amely nehezen oldható acetylvegyületének alakjában különíthető el. Ez az acetyltermék a dodekaacetyl-trisalicinamin (III.).



A híg, forró sósavval véghezvitt teljes hidrolizis eredménye glükóz és eczetsav mellett tri-o-oxy-benzylamin, amelynek vízben nehezen oldható chlórhydrátja különösen alkalmas az elkülönítésre.

A brómtermék és methylamin egymásra hatását szintén vizsgálat tárgyává tettük. Az acetylsoportok lehasadása mellett egy nem kristályosodó szirup keletkezik, amely újbóli acetyllezés után két jól jellemezett frakcióra bontható. A reakciókeveréknek vízbe való öntésekor a másodrendű salicin-methylaminnak pentaacetylvegyülete — $(\text{CH}_3\text{CO})_4\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3$ — közvetlenül kiválik. Ez a vegyület a savas hidrolizisnél o-oxybenzyl-methylamint szolgáltat, mely phosphor wolframátja alakjában elkülöníthető, és mint chlórhydrát — $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$, HCl — elemezhető.

Az acetylzett salicin-methyl-amin eczetsavas anyalúgja tartalmazza a disalicin-methyl-amin octaacetylvegyületének (IV.) könnyen oldható eczetsavas sóját.



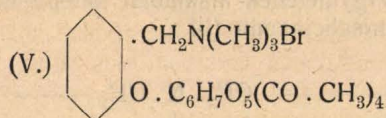
E vegyület aglükonját rossz tulajdonságai miatt tiszta állapotban elkülöníteni nem sikerült.

Teljesen hasonló módon megy végbe a reakció a tetraacetylsalicinbromid és aethylamin között, amikor a salicin-aethyl-amin, illetőleg disalicin-aethyl-amin acetylvegyületei képződnek.

Egy másodrendű bázis és a tetraacetylsalicinbromid egymásra hatásakor, mint azt elméletileg előre láthatjuk, csak egyetlen egy tertiaer bázis keletkezik. Ezt a reakciót diaethylaminon és N-monomethylanilinon próbáltuk ki. Diaethylamin alkalmazásakor a vízben nehezen oldható salicin-diaethylamint — $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ — kapjuk. N-monomethylanilinnal elsősorban a négyszer acetylzett salicin-monomethyl-anilint nyerjük, amely alkoholos ammonia hatására a szabad glükozidba — $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ — megy át.

Hogy a tetraacetylsalicinbromid és harmadrendű bázisok közt végbemenő reakciót is tanulmányozzuk, a trimethylaminnak hatását vettük vizsgálat alá. Vízmentes, alkoholos közegben a trimethylamin nem képes az acetyl-csoportokat lehasítani; éppen ezért a vízben nagyon könnyen old-

ható, de kitünően kristályosodó tetraacetyl-salicin-trimethyl-ammoniumbromidot (V.) kapjuk.

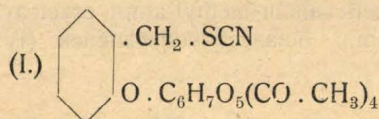


Fenti vegyületből savak hatására az ugyancsak könnyen oldható o-oxy-benzyl-trimethyl-ammoniumvegyületet kapjuk, legelőnyösebben sósavas sójának — $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Cl}$ — alakjában.

A salicinrhodanidról és a disalicindisulfidról.¹

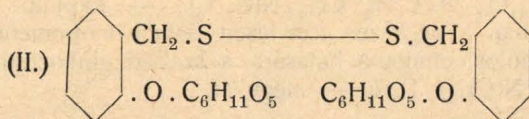
Irta: *Hoffmann Sándor.*

Zemplén Géza és Kunz Alfonz vizsgálatai szerint² a jól kristályosodó tetraacetylsalicinbromid különösen alkalmas néhány új glükozid előállítására. Ugyanezt a kiindulási anyagot választottam a salicinrhodanid készítésére. E vegyület négyszer acetylezett származékát könnyen előállíthatjuk egy, a szabadalmi irodalomban³ már ismert eljárás szerint, amely a chlór- vagy brómtartalmú termékeknek acetonos oldatban jodnátriummal való cserebomlásán alapszik. Mivel az ammoniumrhodanid forró acetonban elég jól oldódik, acetonban oldott tetraacetylsalicinbromiddal könnyen cserebomlásba lép. A reakció-keverék vízbeöntve a nehezen oldható tetraacetyl-salicin-rhodanid kiválik (I.)



A nyersterméket forró alkoholból könnyen átkristályosíthatjuk. Az új vegyület szép, a karbamidra emlékeztető kristályformákban jelenik meg. Hasonló vegyületet Fischer Emil⁴ állított elő az acetonbrómglikóz és ezüstrhodanid egymásra hatása révén. A keletkezett tetraacetyl-rhodanglikóz ammoniával thiokarbamid-vegyületet ad, épp úgy, mint pl. a benzylrhodanid ammonia hatására benzylthiokarbamiddá alakul át.⁵ A tetraacetyl-rhodanglikóz alcohollal forralva 1 órán belül a megfelelő thiourethán vegyületet eredményezi.

Nagyon meglepő volt tehát, hogy a fent említett két reakció a tetraacetyl-salicin-rhodanidra alkalmazva egész más eredményeket szolgáltatott. Ugyanis, ha a tetraacetyl-salicin-rhodanidra szobahőmérsékleten methyl-alkoholos ammonia hat, úgy az majdnem elméleti termeléssel az acetyl-csoportok egyidejű lehasadása mellett disalicin-disulfiddá (II.) alakul át.



¹ Dolgozat a kir. Műegyetem szerves kémiai laboratóriumából. Szerző előadta a kémia-ásványtani szakosztály 1921. évi október hó 25-én tartott 181. ülésén.

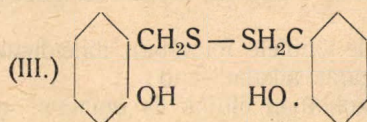
² L. az előző közleményt. — ³ Knoll u. Co., Ludwigshafen, D. R. P. 230172; Friedländer, Fortschritte d. Teerfarbenfabrik. X. 1136. — ⁴ Fischer: Berichte d. d. chem. Ges. 47. 1377 (1914). — ⁵ Dixon: Soc. 59. 552 (1891).

E reakció analógjait megtalálhatjuk az irodalomban is: pl. Hofmann¹ az alkyrhodanideket fémnátriummal bontotta el, Brüning² vizes alkáliakkal bombacsőben bontotta el alkydisulfidok képződése közben. A cyan-csoport fémnátrium alkalmazása esetében mint nátriumcyanid, vizes alkáliák esetében részben mint cyanid, részben mint cyanat hasad le. Azonban e tények ismerete mellett is a salicin-disulfid sima képződése, a methylalkoholos ammonia enyhe hatását szem előtt tartva, figyelemre méltó folyamat.

A disalicindisulfidot a legtöbb esetben könnyen oldható szirup formájában nyerjük, és csak ritkán válik ki kristályosan az ammoniás-methylalkoholos oldatból bepárologatáskor. A könnyen oldható szirup acetylezéskor egy jól tisztítható kristályos oktaacetylvegyületet ad.

A tetraacetyl-salicin-rhodanid alkohollal huzamosabb ideig forralva sem alakul át thio-urethán vegyületté.

Ha a disalicin-disulfidot híg ásványsavakkal vízfürdőn melegítjük, d-glükózára és bis-[o-oxybenzyl]-disulfidra (III.) esik szét.



Az utóbbi vegyület szintén jól kristályosodik, könnyen oldható a szokásos organikus oldószerekben (kivéve petrolaetherben), híg lúgokban, de nehezen oldható vízben és híg savakban.

A disalicin-disulfid nehézfémek oxydjaival hevítve kénjének egy részét leadja. Azokat a reakciókat, amelyek eközben lefolynak, mindezideig tisztánom nem sikerült. Nagy átlagban az a benyomásom, hogy a kén egyik része mint fémsulfid kiválik a molekulából, a másik rész oxydált állapotban a helyén marad. Számos kísérlet, amely kristályos és megelemezett termékekhez vezetett, támogatja ezt a nézetet. Ezt a kérdést különben már több ízben vizsgálat tárgyává tették, anélkül azonban, hogy végérvényes eredményt értek volna el, pl. a cystin kénjének lehasítása, mely bizonyos hasonlóságot mutat ezzel az esettel, mindmáig megoldatlan feladat maradt.³

* * *

Kedves kötelességem e helyen is hálás köszönetet mondani dr. Zemplén Géza tanár úrnak, aki tanácsaival mindvégig a leghathatósabban támogatott.

¹ Hofmann: Ber. d. d. chem. Ges. 1. 184 (1868).

² Brüning: Liebigs Annalen, 104. 198 (1857).

³ Sutter: Zeitschr. für physiol. Chem. 20. 568 (1895); Goldmann és Baumann: Zeitschr. für physiol. Chem. 12. 257 (1888).

Phenolok alkylezése benzolsulfosav-esterekkel. Néhány új morphin-aether.¹

Irta: *Földi Zoltán.*

A sulfosav-esterek jellemző tulajdonsága, hogy mind alkoholhydroxylokkal, mind phenolhydroxylokkal szemben nagyon reakcióképesek. Míg azonban alkoholokkal a reakció semleges közegben is bekövetkezik,² addig phenolokkal a reakció csak lúgos közegben megy végbe. Először Ullmann és Werner³ mutatták ki, hogy az alifás alkoholok sulfosav-esterei alkylcsoportoknak phenolhydroxylokba való bevitelére épp úgy alkalmasak, mint a dimethylsulfát s mint általában az alkylsulfátok, azonban részletesebb tárgyalásba nem bocsátkoztak. E reakcióval behatóan foglalkozva feladatombul tűztem ki megállapítani azt, hogy egyrészt a sulfosav-ester alkylcsoportja, másrészt az alkylezendő phenolok substituensei a reakció lefolyására és egységességére, valamint alkalmazhatóságára milyen befolyást gyakorolnak.

A reakció kivitele többféle formában történhetik, melyek közül hol az egyik, hol a másik eljárás alkalmasabb:

1. A phenolt alkoholban oldjuk és számított mennyiségű alkoholátot adunk hozzá. A sulfosav-estert az így nyert phenolát-oldatba csöpögtetjük.

2. A phenolt vizes nátronlúgban oldjuk és a sulfosav-estert gyenge melegítés és erős rázás közben hozzá adagoljuk, épp úgy, mint a dimethylsulfáttal való methylezésnél szokásos.

3. A száraz, porított alkáliphenolátot benzolban vagy abs. acetonban suspendálva, forraljuk.

4. A phenolt és sulfosav-estert száraz, porított káliumcarbonáttal abs. acetonban főzzük (Claisen és Eisleb módszere).⁴

A reakció többnyire erős hőfelszabadulással jár. Ha a phenolnátrium alkoholos oldatába alkoholban oldott sulfosav-estert öntünk, néhány percz múlva a reakciókeverék erősen fölmelegszik és benzolsulfosavasnátrium kiválása folytán kristálykésévé alakul. A reakciósebesség és reakcióhő azonban a különböző sulfosav-estereknél és különböző phenoloknál változó. Ugyanazon phenolnál a benzolsulfosavas-allyl összehasonlíthatatlanul hevesebben hat, mint a telített alkoholok benzolsulfosav-esterei, mint pl. a benzolsulfosavasmethyl; ez viszont gyorsabban hat, mint a halogénezett alkoholok esterei. Ha mellékreakciók lefolyására nincs alkalom, akkor a termelés közel quantitativ. Azonban a halogénezett alkylestereknél, ahol a halogén atom jelenléte káros mellékreakciókat vált ki, a termelés kevésbé kielégítő. Ami a sulfosav-esterek reakcióképességét illeti, azt találtam, hogy minél nagyobb az illető ester szappanosodási sebessége, annál gyorsabb és simább a reakció lefolyása.⁵ Valószínűleg ezzel magyarázható az, hogy a phenolok sulfosav-esterei, melyek sokkal nehezebben szappanosíthatók el,

¹ A „Chinoin“ gyógyszer- és vegyészeti termékek gyára r.-t. labororiumában készült dolgozat.

² Kraft és Roos, *B.* 26, 2863 (1893).

³ Ullmann és Werner, *A.* 327, 109 (1903).

⁴ Claisen és Eisleb, *A.* 401, 21 (1913).

⁵ Lásd e folyóiratban megjelent előbbi dolgozatomat, 1921. évf., 11 oldal.

mint a sulfosav-alkylesterek, phenolnátriummal nem reagálnak. Ugyanis vizsgálataim körébe bevontam azt az esetet is, midőn sulfosav-phenylestereket kombinálunk phenolnátriummal. E reakció phenolaetherekhez vezetett volna. E kísérleteket alkoholos majd magasabb hőfok elérése végett amylalkoholos oldatban végeztem. Ily módon próbáltam phenolt és guajakolt reakcióba hozni p-toluolsulfosav-o-nitro-phenolesterrel, de mindkét esetben teljesen siker nélkül. A nitrophenolester zöme változatlanul maradt, a többi pedig elszappanosodott anélkül, hogy phenolaether képződött volna.

A halohydrinek sulfosav-esterei alkylezésre csak akkor alkalmasak, ha a sulfosav-kötés szappanosodási sebessége a halogén lehasadásebességét messze felülmúlja. Ebben az esetben ugyanis a halogén a sulfosav-kötés mellett teljesen háttérbe szorul, ellenkező esetben a halogén is jelentékeny részt kér a reakzióból, úgy hogy komplikált reakciókeveréket kapunk, ami a kívánt termék tisztaságát és sima elkülönítését veszélyezteti. Míg a benzolsulfosav- β -chloraethyl-ester e reakcióra teljesen alkalmas, addig a benzolsulfosav- β -bromaethyl-ester sokkal kevésbé, a benzolsulfosav- β , β' -dichlor-izopropyl-ester pedig egyáltalában nem alkalmas.

A phenol substituenseinek befolyása a reakcióra általában ugyanaz, mint a dimethylsulfáttal való methylezésnél. Az atómcsoportok, melyek a phenolhydroxyl savjellegét növelik, vagyis a negatív atómcsoportok (nitro-csoport, halogének) a reakciót gátolják, még pedig az ortho-helyzetűek nagyobb mértékben, mint a para substituensek. E tekintetben a nitro-csoport befolyása feltűnőbb, mint a chloré. Ezzel szemben a pozitív jellegű atómcsoportok (hydroxyl, alkoxy) ilyen gátló hatást nem mutatnak.

A sulfosav-esterekkel előállított számos phenolaetherek közül a következő kísérleti részben csak azokat tárgyalom, melyek ez ideig nem voltak ismereteseek.

Kísérletek.

Pyrokatechin mono- és diallylaether. 22 g pyrokatechint feloldtam 4.6 g Na-ból és 100 cm³ methylalkoholból készült alkoholátoldatban és forralás közben 40 g benzolsulfosavasallylt csöpögtettem hozzá. A heves reakció lefolyása után a folyadék lúgos kémhatása megszűnik és sűrű kristálykása képződik. Lehülés után benzollal hígítottam, a benzolsulfosav-nátriumot leszívtam, benzollal mostam, a szüredékből a methylalkoholt ledesztilláltam, a visszamaradt benzolos oldatot híg lúggal összeráztam, a benzolos réteget elválasztottam, a benzolt ledesztilláltam és a maradékot vákuumban frakcionáltam. 18 mm nyomás alatt 140—145 C⁰ között át-desztillált 9 g gyengén sárgás, könnyen mozgó folyadék. Vízgőzzel sokkal kevésbé illó, mint a veratrol. Fajsúly: $D_4^{15} = 1.011$.

0.3034 g anyag: 0.8376 g CO₂, 0.2085 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₂(190.17). Számított: C 75.75, H 7.42.

Talált: C 75.31, H 7.69.

A lúggal kioldott monoallylaether megsavanyításkor kiválik. A vizes oldatból benzollal kioldottam s a benzolt ledesztillálva vákuumban frakcionáltam. 12 mm nyomás alatt pontosan 110⁰-nál forrt. Kaptam 9 g monoallylaethert, mely gyengén sárgás, könnyen mozgó folyadék: Fajsúlya: $D_4^{15} = 1.091$. Vízgőzzel sokkal kevésbé illó, mint a guajakol. Szaga emlékeztet a guajakoléra.

0·1944 g anyag: 0·5142 g CO₂, 0·1186 g H₂O.

C₉H₁₀O₂ (150·13). Számított: C 71·97, H 6·72.

Talált: C 72·15, H 6·83.

o-chlorphenylallylaether (C₆H₄Cl·O·C₃H₅). 1·2 g Na-ból és 25 cm³ abs. alkoholból készült aethylat-oldatban oldtam 6·5 g *o*-chlorphenolt és 10 g benzolsulfosavasallylt adtam hozzá. 5—10 perc múlva gyenge zavarodás következik be, majd 25—30°-ra melegítéskor a reakció gyorsabban megindul: forró vízfürdőn néhány perc múlva befejeződik. A reakciókeverék feldolgozása ismét a szokott módon történt. A nyers terméket vákuumban frakcionáltam. Termelés 4·7 g. A vegyület szintelen folyadék, 25 mm nyomás alatt 118—120 C°-on forr, hűtőkeverékben hosszabb ideig állva sem szilárdul meg. $D_4^{15} = 1·133$. Szaga a sárgarépa szagára hasonlít.

0·4194 g anyag: 0·3614 g AgCl.

C₉H₉OCl (168·58). Számított: Cl 21·03.

Talált: Cl 21·32.

o-Allylmorphin. (C₁₇H₁₈O₂N·O·C₃H₅). 30·3 g ($1/10$ mol) morphint feloldunk 2·3 g ($1/10$ mol) nátriumból és 120 cm³ absz. alkoholból készült alkoholát oldatban és 20—25°-nyi hőmérsékleten 20 g ($1/10$ mol) benzolsulfosavasallylt csöpögtetünk hozzá. Miután a lúgos reakció eltűnt, vízzel hígítjuk és sósavval gyengén megsavanyítjuk. Az alkoholt vákuumban ledesztilláljuk s a savanyú oldatot az esetleg változatlan ester eltávolítása végett aetherrel összekeverjük. Most a vizes oldatot fölös lúggal elegyítjük, a kiváló olajat aetherrel kioldjuk, az aethert ledesztilláljuk. A visszamaradó gyengén zöldessárga olajt kevés alkoholban oldjuk, alkoholos sósavval közömbösítjük és kevés aethert téve hozzá állni hagyjuk. Fél óra múlva fehér kristályokból álló kása képződik, melyet leszívunk, aetherrel mosunk és szűrőpapíron széttergetve, száradni hagyunk. Az így nyert kristályok 1 mol kristályvizet tartalmaznak. Olvadáspont lassúbb melegítésnél 130—132°, gyorsabb hevítésnél 128—129°. A vízmentes chlorhydrat olvadáspontja 152—153°. Az analízishez szárított anyagot használtam:

0·3688 g anyag: 0·1467 g AgCl.

0·5060 g anyag: 17·1 cm³ N (20°, 752 mm).

C₂₀H₂₃O₃N·HCl (361·76). Számított: N 3·87, Cl 9·81.

Talált: N 3·89, Cl 9·84.

A chlorhydratból híg nátron lúggal vagy kálicarbonáttal a bázis kicsapható. Olajosan válik le, azonban beoltásra és kaparásra néhány perc múlva szintelen rögökben megszilárdul. Olvadáspont 67—68°. A szabad bázis fél mol kristályvizet tartalmaz, melyből azonban állás közben veszít.

Az allylmorphin-bázis fehér por; alkoholban, acetonban, aetherben, chloroformban, benzolban jól oldódik, nagyon kevésé oldódik, petrolaetherben. Benzolos oldatból lassú, több heti elpárolgás után apró tűkben válik ki.

Sói közül a fentebb leírt chlorhydrat vízben, alkoholban jól oldódik, acetonban kevésbé.

A forgatóképesség meghatározása végett 0·7079 g kristályvíz tartalmú chlorhydrátot oldtam 10·9404 g vízben; ezen oldat fajsúlya 19°-on 1·012 1 dm hosszú csőben 19°-on a forgatási szög $-5·27^\circ$. Vagyis a specifikus forgatóképessége:

$$(a)_D^{19} = -85·69$$

A molekuláris forgatóképesség (M) = -32.5

Az *allylmorphinjódhydrat* előállítható, ha a szabad bázist híg jód-hidrogénoldattal gyengén melegítjük. Vízből átkristályosítva, szintelen vagy csak gyengén sárgás színű vízmentes kristályokban válik le. Olvadáspont 225—226°. A termék vízben, acetonban kevésbé, methylalkoholban elég jól oldódik.

Neutrális allylmorphinsulfát. A szabad bázist számított mennyiségű híg kénsavban oldjuk melegítés közben. Lehűléskor hosszú tűkben válik ki. Olvadáspont 167—168°. 120°-ra előmelegített fürdőbe téve az anyag kristályvizében azonnal megolvad. 3 mol vízzel kristályosodik, melyet könnyen elveszít.

Alkoholból jól átkristályosítható. A vízmentes sulfát olvadáspontja 172—173°.

A neutrális sulfát jól oldódik vízben, kevésbé jól hideg methyl- és aethylalkoholban, nem oldódik acetonban. Vizes oldata teljesen közömbös lakmuszra.

Savanyú allylmorphinsulfát. 1 mol bázist feloldunk 1 mol kénsavnak megfelelő híg kénsavban és vákuumexsiccatorban teljesen szárazra párologtatjuk. Alkoholból átkristályosítjuk. Olvadáspont 202—203°.

A savanyú sulfát vizes oldata kongóra savanyú.

Neutrális allylmorphinphosphat. 3 mol bázist és 1 mol phosphorsavat vizes-alkoholos oldatban vízfürdőn melegítettem. Miután lehűléskor nem kristályosodott ki, vákuum-exsiccatorba tettem. Itt teljesen beszáradva, gyengén barnás por alakjában kaptam, melynek olvadáspontja 110° körül van. Átkristályosítás czéljából forró alkoholban oldtam és aethert adtam hozzá. Ekkor porszerűen leválik. Olvadáspontja 183—184°. A termék vizes oldata lakmuszra és methylvörösre savanyú. Eme adatok mutatják, hogy átkristályosítás alkalmával a neutrális phosphát a következőkben leírt savanyú phospháttá alakult át.

Savanyú allylmorphinphosphát. 1 mol bázist 1 mol phosphorsav alkoholos oldatában oldtam és acetont adtam hozzá. Egy napi állás után apró, zömök kristályok váltak le. Olvadáspont 186°.

A savanyú phosphát rosszul oldódik methyl-, aethylalkoholban, acetonban. Vizes oldata lakmuszra, methylvörösre savanyú, methylorangerára ellenben közömbös.

Neutrális allylmorphinoxalát. 1 mol bázist feloldtam methylalkoholban és 1 mol oxálsav methylalkoholos oldatát öntöttem hozzá. Néhány percznyi állás után sűrű kristálykása képződött. Alkoholból 1¹/₂ mol vízzel kristályosodik. 130°-on megolvad, azután az anyag lassan megszilárdul és 203° körül újra megolvad. Az oxalát vizes oldata közömbös lakmuszra, lúgos methylvörösre és methylorangerára.

β-chloroethylphenylaether (C₆H₅.O.CH₂.CH₂.Cl). Elméleti megfontolások alapján a benzolsulfosav-β-chloroethylesternek alkalmas vegyületnek kell lennie arra, hogy vele a β-chloroethyl csoportot phenolhydroxylokba bevigyük. E feltevés helyességének eldöntésére végeztem a következő kísérletet:

9.4 g phenolt oldunk 60 cm³ methylalkoholból és 2.3 g Na-ból készült alkoholát-oldatban, 24 g benzolsulfosav-β-chloroethylestert öntünk egyszerre

hozzá és forraljuk. 2 órai főzés után a reakciókeveréket benzollal hígítjuk, a kiváló sótól szűrjük, a szüredékből a methylalkoholt lepároljuk, a maradékot híg nátronlúggal kirázzuk, a benzolos réteget vízzel mossuk, szárítjuk és a benzol lepárlása után vákuumban frakcionáljuk. A β -chloraethylphenylaether 12 mm-nél 103—104^o-nál (nem korr.) desztillált át. Termelés 10 g.

A β -chloraethylphenylaether gyengén sárga folyadék. $D_{4}^{15} = 1.127$. E testet Henry is előállította phenolnátriumból aethylenchlorobromiddal.

Miután így a phenol chloraethylester használhatósága hasonló reakciókra beigazoldott, áttértem a morphin chloraethylaetherének előállítására.

β -chloraethylmorphin ($C_{17}H_{15}O_2N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$). 6.1 g morphint feloldunk 0.46 g nátriumból és 10 cm³ methylalkoholból készült alkoholátoldatban és 4.6 g benzolsulfosav- β -chloraethylestert adunk hozzá és több órán át forraljuk. Midőn a lúgos reakció már gyenge, híg sósavval meg-savanyítjuk és a methylalkoholt vákuumban ledesztilláljuk. A vizes oldatból a változatlan estert aetherrel kioldtam s azután híg lúggal meglúgosítottam. A kiváló szabad bázist aetherrel többször kiráztam, az aetheres oldatot betöményítettem, a maradékot acetonban oldtam és methylalkoholos sósavval közömbösítettem. 5—10 percz mulva remek tükből álló kristálynyalábokban kristályosodott. Ha a kristályosodás nem indul meg, kevés aether öntünk hozzá és állni hagyjuk. Az így nyert termék súlya 5 g. Fehér kristályos port képez. 1 mol kristályvizet tartalmaz és 150—151^o-on olvad. A vízmentes chlorhydrát 168^o-on olvad.

Az elemzéshez vízmentes anyagot használtam.

0.4114 g anyag: 0.3032 g AgCl (Carius szerint).

0.3800 g anyag: 9.75 cm³ n/10 ezüstnitrát (Volhard szerint).

0.5782 g anyag: 17.6 cm³ N (22^o, 745 mm). $C_{10}H_{22}O_3NCl$, HCl (384.22).

Számított: összchlor 18.51, ionizált chlor 9.25, N 3.66.

Talált: összchlor 18.25, ionizált chlor 9.10, N 3.45.

A β -chloraethylmorphinchlorhydrát mérsékelten oldódik vízben, kevésbé acetonban. Forró acetonból jól átkristályosítható.

A szabad bázis nyerése végett a tiszta chlorhydrátot vízben oldjuk és híg káliumcarbonáttal kicsapjuk. Olajosan válik le. Az olajról a lúgos folyadékot leöntjük és vízzel többször dekantáljuk. Állás után és kaparásra fehér rögökben megszilárdul. Olvadáspont lassúbb hevítésnél 75—76^o, gyorsabb hevítésnél 74—75^o. Tovább hevítve 80^o-nál az anyag újra megszilárdul és azután 105^o-nál habzás közben újra megolvad. E kettős olvadáspontot a 1/2 mol kristályvíz okozza. A vízmentes bázis olvadáspontja 118—120^o.

Neutrális β -chloraethylmorphinsulfát. 2 mol β -chloraethylmorphint feloldunk melegítéssel 1 mol kénsavban, melyet előbb vízzel 10%-osra hígítunk. Lehüléskor hosszú, vékony tükből álló kristályosodik ki. Az olvadáspont kettős: 115—120^o és 235—240^o táján, de egyik sem éles.

β -chloraethylmorphinphosphat. 1 mol bázist feloldtam 1 mol phosphorsavat tartalmazó methylalkoholban s azután kénsav felett vákuumban teljesen beszárítottam. A nyers phosphatot kevés methylalkoholban oldjuk és acetonnal elegyítjük. Több napi állás után apró kristályok válnak ki. Olvadáspont 110^o körül.

β -chloraethylmorphinjodhydrat. β -chloraethylmorphint annyi híg jod-hydrogénoldattal melegítünk, hogy az oldat kémhatása éppen gyengén savanyú legyen. Ekkor a bázis sárga rögökké alakul. Lehülés után leszívattam és kevés HJ-t tartalmazó vízből, melyhez kb. 10% methylalkoholt adtam, többször átkristályosítottam. Gyengén sárga, kristályvizmentes tűkben kristályosodik. Olvadáspont 212—213°. A jodhydrat kevésbé oldódik vízben, jobban methylalkoholban.

Neutrális β -chloraethylmorphinoxalat. 2 mol bázist metylalkoholban oldunk és addig adunk hozzá vizes methylalkoholban oldott oxalsavat, míg lakmuszra éppen savanyú lesz. Most kevés aethert öntünk hozzá, míg zavarodás következik be, azután állni hagyjuk. Sugarasan elhelyezett tűkben kristályosodik. Olvadáspont 85—87°. Vízben nem jól oldódik, kémhatása közömbös lakmuszra.

A következő kísérletek azt bizonyítják, hogy a benzolsulfosav- β -bromaethylester és phenolok nátriumsói között végbemenő reakció távolról sem oly sima és egységes, mint a benzolsulfosav- β -chloraethyles-ter esetében, vagyis a β -bromaethyl-csoport bevitelére a föntebbi ester alig alkalmas.

β -bromaethylphenylaether ($C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$). 4.8 g (1 mol) phenolt feloldunk 1.2 g (1 mol) natriumból készült methylát-oldatban és 13.3 g (1 mol) benzolsulfosav- β -bromaethylesterrel forraljuk a lúgos reakció eltünéséig. Azután a szokásos módon dolgozzuk fel. A nyers terméket vákuumban desztilláljuk. 12 mm-nél 120—155° között ledesztillált 4 g anyag, mely a szedőben megszilárdul s melynek olvadáspontja 29—30°. 155—190° között átdestillált 3 g anyag, melyből hosszabb állás után szintén kristályok válnak ki. Az első frakció methylalkoholban kevésbé oldódik, benzolban ellenben igen jól. Methylalkoholos oldatát lassan bepárologni hagyjuk; ekkor szintelen tűkben kiválik. Leszűrjük és vákuumban kénsav felett egy-két napig szárítjuk. Ekkor olvadáspontja 35°. A β -bromaethylphenylaether olvadáspontja 39°, tehát az első frakció a β -bromaethylphenylaetherrel azonos.

A magasabban forró részlet, melyet közelebbről nem vizsgáltam, valószínűleg β -oxyaethylphenylaether.

Ezekből látható, hogy a reakció lefolyása nem volt egységes. Ugyanerről győz meg a morphinallal végzett következő kísérlet is.

β -bromaethylmorphin ($C_{17}H_{15}O_2N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$). 6.1 g morphint feloldunk 0.46 g nátriumból és 20 cm³ abs. methylalkoholból készült methylát-oldatban. 5.2 g benzolsulfosavasbromhydrint adunk hozzá és visszafolyó hűtővel ellátva forraljuk. A lúgos reakció eltünése után vízzel hígítjuk, sósavval megsavanyítjuk, a methylalkoholt vákuumban ledesztilláljuk, a savanyú oldatot aetherrel rázva kioldjuk az elválasztott vizes réteget híg lúggal túltelítjük és a kicsapott bázist chloroformos aetherrel kivonjuk. (Az aether a bromoethylmorphin-bázist rosszul oldja.) Az oldószert vákuumban lepárolva, a maradékot acetonban oldtam, methylalkoholos sósavval közömbösítettem és aetherrel elegyítettem. Az olajosan leváló termék kaparásra lassan megszilárdul. Súly 4 g. Olvadáspont-meghatározáskor az anyag 200° táján gyengén tapadóvá válik, 220—230° között apró gázbuborékok fejlődése közben a csőben fölfelé toódik, anélkül, hogy határozott olvadáspont észlelhető volna.

A termék eléggé oldódik vízben, methylalkoholban, nehezen alkoholban, nem oldódik acetonban.

Hogy az anyag nem tiszta, az olvadáspont határozatlanságán kívül mutatja a halogen-meghatározás is.

0·2950 g szárított anyag Carius szerint elroncsolva adott 0·1830 g AgCl + AgBr-et. A $C_{10}H_{22}BrNO_3 \cdot HCl$ összetételnek megfelelően 0·2950 g anyagnak kellene adni 0·2284 g AgCl + AgBr-et.

Az előbbi nem tiszta β -bromaethylmorphinchlorhidrat vizes oldatából káliumcarbonatoldattal a szabad bázis fehér rögökben válik le; a bázis 135—136°-on gázfejlődés közben megolvad, 139—140°-on újra megszilárdul és 185—187°-on még egyszer megolvad.

Az előbbinél még rosszabb eredményeket kaptam a benzolsulfosavas-symm.-dichlorisopropylesterrel. Phenolból az előbbieken ismertetett módon egyáltalán nem sikerült a symm.-dichlorisopropylphenylaethert előállítanom. Épp oly kevésbé kielégítő eredményt kaptam a morphinnal végzett kísérletemnél is.

Dichlorisopropylmorphin [$C_{17}H_{18}O_2N \cdot O \cdot CH(CH_2Cl)_2$]. 6·1 g morphint oldtam 0·46 g nátriumból és 25 cm³ abs. methylalkoholból készült methylátoldatban és 5·4 g benzolsulfosavas-symm.-dichlorisopropylestert adtam hozzá. Addig forraltam, míg a lúgos kémhatás erősen meggyengült. Miután sósavval közömbösítettem, a methylalkoholt vákuumban lepároltam, a sósavas oldatot aetherrel összerázva kioldottam az elválasztott vizes oldatot híg lúggal túlteltettem, a bázist aetheres chloroformban oldtam; az oldószert vákuumban lepárolva, a maradékot acetonos oldatban methylalkohos sósavval közömbösítettem és kénsavas exsiccatorba tettem. Több hét múlva teljesen szárazra párolgott. Az így nyert nyers termék 147°-on gázfejlődés közben felfúvódik és olvadáspont nélkül. Súlya 3·5 g. Gyengén sárgás test, mely methyl-, aethylalkoholban oldódik, acetonban nem.

Átkristályosítás végett vizes methylalkoholban oldtam és aetheres acetont adtam hozzá, míg zavarodás keletkezett. Ekkor beoltottam és éjjelen át állni hagytam. Másnapra zömök kristályokban kristályosodott. Leszűrtem, acetonban mostam és szárítottam. Az olvadáspont nem változott. Most alkoholból kristályosítottam át, mely melegen meglehetősen oldja, hidegen csak kevésbé. Ebből lassú lehüléskor szintelen, vastag tűkben kristályosodott. Néhány cm³ acetont öntöttem még hozzá és éjjelen át állni hagytam. Az olvadáspont újra 145—147°.

A kétszeri átkristályosítás és változatlan olvadáspont dacára az anyag nem tiszta. Ezt bizonyítja a chlormeghatározás, melyet Carius szerint végeztem:

0·2828 g anyag : 0·2115 g AgCl.

$C_{20}H_{23}O_3NCl_2 \cdot HCl$. Számított : Cl 24·58.

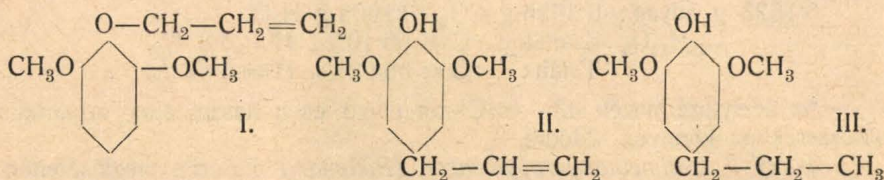
Talált : Cl 18·5.

A nem tiszta chlorhydrat vizes oldatából híg káliumkarbonáttal a szabad bázis olajosan válik ki, de néhány órai állás után megszilárdul. Olvadáspont 114—115°.

A pikamar szintézise.¹

Irta: *Mauthner Nándor.*

A bükkfakátrány alkotórészeinek vizsgálata közben 1833-ban *Reichenbach*² egy $C_{11}H_{16}O_3$ összetételű vegyületet különített el, melyet pikamarnak nevezett. *Hofmann A. W.*³ a bükkfakátrány magasabb forrásponctú részletéből egy vegyületet választott ki, melyet a szerkezetére vonatkozó vizsgálatok alapján dimethylpropylpyrogallolnak tartott. Később *Niedererist*⁴ azt találta, hogy a *Reichenbach* és *Hofmann* által elkülönített vegyületek azonosak. A propyloldalláncz helyzetét *Will*⁵ állapította meg azáltal, hogy a vegyületet alkylálta és oxidáció útján trimethylgallussavat nyert belőle. A *Hofmann*-tól megállapított szerkezeti képletben még bizonytalan a propylgyök jelenléte, mert arra csupán az analytikai eredményekből következtetett, amikor épp úgy isopropylgyök⁶ is lehet. Röviddel ezelőtt az elemicinnek⁷ szintézisét ismertettem és további vizsgálataim újabban a pikamar szintéziséhez vezettek. Kiindulási anyag gyanánt az utóbbi értekezésemben leírt, dimethylpyrogallolból és allylbromidból előállított 2, 6-dimethylpyrogallol-allylaethert (I.) választottam:



E vegyület hevítéskor⁸ 4-oxy 3, 5-dimethoxyallylbenzollá (II.) alakul át, melynek előállítás módját lényegesen megjavítottam. Az allyldalláncz helyzetét bizonyossággal úgy mutattam ki, hogy a termék methylálását követő oxydáláskor csupán trimethylgallussav keletkezik. Acetylezés útján az utóbbi vegyületet acetylszármazékká alakítottam át, melyet a *Paul* módszere szerint katalitikusan redukáltam. Az acetylszármazék elszappanosításakor a 4-oxy 3, 5-dimethoxypropylbenzol (III.) képződött, melynek összes tulajdonságai meggyeznek a *Hofmann* által, a pikamar részére megadottakkal. E szintézissel a pikamart véglegesen mint 4-oxy 3, 5-dimethoxypropylbenzolt meghatároztam.

Kísérleti rész.

4-acetoxy 3, 5-dimethoxyallylbenzol. E vegyület előállításához szükséges 2, 6-dimethylpyrogallolallylaethert a régebben megadott eljárás szerint⁹

¹ A budapesti kir. m. tud.-egyetem II. chemiai intézetében készült dolgozat. Szerző előadta a chemia-ásványtani szakosztály 1921. évi november hó 29-én tartott 182.ülésén.

² Ann. 8, 224 (1833).

³ Ber. 8, 66 (1875); 11. 329 (1878); 12. 1371 (1879).

⁴ Monatshefte 4, 487 (1883).

⁵ Ber. 21, 2020 (1888).

⁶ V. Meyer u. P. Jacobson: Lehrbuch der org. Chemie. Benzolderivate 424. l.

⁷ Ann. 414, 250 (1917); Mat. és term. értesítő 35. köt. 633. l. (1917).

⁸ Claisen: Ann. 401, 21 (1913).

⁹ loc. cit.

állítottam elő. Az ebből képződő 4-oxy 3, 5-dimethoxyallylbenzol készítés-módját lényegesen megjavítottam a Claisen¹ ajánlotta tertiar bázisok alkalmazása által. 100 g 2, 6-dimethylpyrogallolallylaethert 66 g dimethyl-anilinnel elegyítettem, a reakcióelegyet lassan hevítettem és háromnegyed óra hosszat forraltam, miközben a hőmérséklet 216 C⁰-ra emelkedik. Ezután a reakcióelegyet aetherrel hígítottam és a dimethylanilin eltávolítására többször híg kénsavval összeráztam. Az aetheres oldatot ezután 10 0/0-os nátronlúggal elegyítettem, mikor a 4-oxy 3, 5-dimethoxyallylbenzol nehezen oldható nátriumsója kiválik. A nátriumsót agyagtányérra préselve és aetherrel kimosva, meleg vízben oldottam, híg kénsavval elegyítettem és a kiváló terméket aetherrel kivontam. Az aetheres oldatot nátriumsulfáttal szárítottam, az oldószert ledesztilláltam és a visszamaradó terméket vacuumban frakcionáltam.

30 g 4-oxy 3, 5-dimethoxyallylbenzolt 30 cm³ jégecetben oldva, 20 g acetylchloridot adtam hozzá és egy óra hosszat, visszafolyó hűtőt alkalmazva, hevítettem. Ezután az oldatot jégre öntöttem, miáltal a termék hamar megdermed és ekkor leszűrtem. További tisztítás céljából a vegyületet meleg alkoholban oldottam, csontszénnel színtelenítettem és a beálló kristályosodásig vízzel elegyítettem.

0.1623 g anyag: 0.3926 g CO₂, 0.1005 g H₂O.
 C₁₃H₁₆O₄. Számított: C = 66.10 0/0, H = 6.8 0/0.
 Talált: C = 65.92 0/0, H = 6.87 0/0.

Az acetylszármazék 43—44 C⁰-on olvad és a használatos organikus oldószerekben könnyen oldódik.

4-oxy 3, 5-dimethoxypropylbenzol. (Pikamar.) Először megkíséreltem a 4-oxy 3, 5-dimethoxyallylbenzolt a Skita-féle² eljárás szerint redukálni, de sikertelenül, mert az anyag a palladiumsolt mindig kicsapta. Valamivel jobban volt redukálható az anyag a P a a l-féle módszer szerint, de így sem tökéletesen. Végre sikerült az acetylszármazékot a következő módon redukálni: 0.1 g P a a l-féle kolloid palladiumot feloldottam 25 cm³ vízben és miután a készülékből a levegőt hidrogénnel kiszorítottam, az oldatot bebocsátottam az edénybe és a palladiumsolt hidrogénnel telítettem. Azután 5 g acetylszármazékot 70 cm³ alkoholban oldva a készülékbe öntöttem és ³/₄ atm. túlnyomás alatt kb. 2 óra hosszat ráztam, míg a számított mennyiségű hidrogént fel nem vette. Már redukálás közben kivált a redukciótermék egy része, a többi az alkoholos oldat bepárlása után marad vissza. A terméket alkoholból átkristályosítva tisztítottam és csontszénnel színtelenítettem. A 4-acetoxoy 3, 5-dimethoxypropylbenzol H o f m a n n adatával egyezően 87 C⁰-on olvad.

0.1525 g anyag: 0.3650 g CO₂, 0.1070 g H₂O.
 C₁₃H₁₆O₄. Számított: C = 65.50 0/0, H = 7.50 0/0.
 Talált: C = 65.27 0/0, H = 7.79 0/0.

A bromszármazék előállítására 1 g acetylszármazékot feloldtam 20 cm³ víztőlmentes tetrachlormethanban és 1.4 g bromot adtam hozzá ugyancsak tetrachlormethanban (20 cm³) oldva. Egy heti állás után (téli időben) az oldatot ledesztilláltam; a visszamaradó termék hamarosan megdermed, ezt híg

¹ Ann. 418, 69 (1919).

² Ber. 42, 1627 (1909).

alkoholból átkristályosítottam és csontszénnel színtelenítettem. Olvadáspont 101—102 C° egyezőleg Hofmann adatával.

1575 g anyag: 0·2261 g CO₂, 0·563 g H₂O.

C₁₃H₁₆O₄Br₂. Számított: C = 39·39⁰/₀, H = 4·04⁰/₀.

Talált: C = 39·14⁰/₀, H = 3·97⁰/₀.

Az acetylszármazék elszappanosítására 25 g anyagot 200 cm³ alkoholban oldottam és a forrásban levő oldathoz lassan 10⁰/₀-os nátronlúgot csepegtettem, miközben a nehezen oldható natriumsó kiválik. A reakcióelegyet egy fél óra hosszat hevítettem és ezután annyi vizet adtam hozzá, míg melegítve a natriumsó teljesen fel nem oldódott. Az oldatot megsűrtem, híg kénsavval megsavanyítottam, aetherrel kivontam, natriumsulfattal szárítottam és az oldószer lepárlása után visszamaradó olajat desztilláltam. A 4-oxy 3, 5-dymethoxypropylbenzol (pikamar) 285 C°-on forr, mint azt Hofmann is észlelte.

0·1439 g anyag: 0·3560 g CO₂, 0·1050 H₂O.

C₁₁H₁₆O₃. Számított: C = 67·3⁰/₀, H = 8·1⁰/₀.

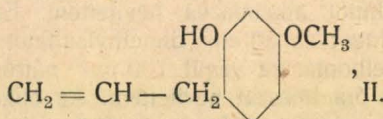
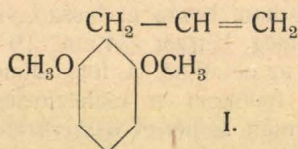
Talált: C = 67·47⁰/₀, H = 8·10⁰/₀.

Miután a szintetikus termék és a bükkfakátrányból elkülönített anyag összes tulajdonságai megegyeznek, azonosságuk bizonyos.

Adalék az allylresorcin és allylhydrochinon szerkezetének ismeretéhez.¹

Irta: Mauthner Nándor.

A phenolok allylszármazékainak előállítását és azok hevítésénél beálló atómáthelyeződést, mikor az allylgyök a hydroxylcsoportból a benzolmagma helyezkedik át, nemrégén ismertette Claisen.² E reakció segélyével nekem több növényi anyag szintézise³ sikerült; megkíséreltem ugyane reakciót monomethylresorcinnal és monomethylhydrochinonnal is. Allylbromidból és monomethylresorcinnal allylaethermonomethylresorcin képződött, mely hevítésre egy oxymethoxyallylbenzollá alakul át. Az allyloldalláncz a priori két helyzetet foglalhat el:



az I. és II. képletnek megfelelőleg, mivel az eddigi tapasztalatok szerint az atómáthelyezkedés szabad orthoállás esetén főképpen ebbe az állásba történik. Az oxymethoxyallylresorcin képződik, melynek oxidációja útján a Tiemann és Parrisius⁴ által először előállított dimethyl-β-resorcylsav

¹ A budapesti kir. m. tud.-egyetem II. chemiai intézetében készült dolgozat. Szerző előadta a chemia-ásványtani szakosztály 1921. évi november hó 29-én tartott 182. ülésén.

² Ann. 401, 21 (1913); Ann. 418, 69 (1919).

³ Ann. 414, 250 (1917) és az előbbi értekezésem.

⁴ Ber. 13, 2378 (1880).

létesül és így az allylaethermonomethylresorcin hevítésekor, a 2-oxy-4-methoxyallylbenzol (II. képlet) képződött.

Monomethylhydrochinonból és allylbromidból képződő allylaethermonomethylhydrochinon, hevítéskor oxymonomethylallylbenzollá alakul át, melynek szerkezete, mivel más atómáthelyezkedési lehetőség sincsen, 6 oxy-3 methoxyallylbenzolnak felel meg.

Kísérleti rész.

Allylaethermonomethylresorcin. E vegyület előállítására 60 g monomethylresorcint 200 cm³ acetonban oldottam, majd 50 g allylbromidet és 55 g porított caliumcarbonátot adtam hozzá és 8 óra hosszat vízfürdőn melegítettem. Ezután a folyadékot vízzel elegyítve, aetherrel többször összezártam. Az aetheres oldatot híg nátronlúggal négszer erősen ráztam és vízmentes natriumsulfáttal való szárítás után az aethert ledesztilláltam. A visszamaradó terméket vacuumban frakcionáltam Forráspont 15 mm nyomás alatt 125—126 C°. Termelési hányad 80%.

0·1539 g anyag: 0·0439 g CO₂, 0·1041 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₂. Számított: C = 73·35%, H = 7·51%.

Az allylaether színtelen, gyenge szagú olaj.

2-oxy-4-methoxyallylbenzol. Az előbb leirt allylaether átváltozására 52 g allylaethert 35 g dimethylanilinnel lassan hevítettem és háromnegyed óra hosszat forraltam. Ezután az olajat aetherrel hígítva, a dimethylanilin eltávolítására négszer, 10%-os kénsavval ráztam össze. Az aetheres oldatot ezután többször, híg nátronlúggal ráztam, a lúgos oldatot megsavanyítottam és a phenolt aetherrel való összerázás után kioldottam. Az oldatot natriumsulfáttal szárítottam, az aethert lepároltam és a visszamaradó terméket vacuumban desztilláltam. A legnagyobb rész 15 mm nyomás alatt 143—144 C°-on desztillál át.

0·1531 g anyag: 0·4210 g CO₂, 0·1008 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₂. Számított: C = 73·17%, H = 7·31%.

Talált: C = 73·22%, H = 7·31%.

2-, 4-dimethoxyallylbenzol. A fenti vegyület 21 g-ját 74 cm³ 10%-os nátronlúgban oldva, 20 cm³ dimethylsulfatot adtam hozzá és lassan, visszafolyó hűtőt alkalmazva hevítettem. Ezután még kétszer 74 cm³ 10%-os nátronlúgot és 20 cm³ dimethylsulfatot adtam az oldathoz. A fölös dimethylsulfat elbontására végül 100 cm³ nátronlúgot öntöttem a reakcióelegyhez és egy óra hosszat hevítettem. Az oldatot ezután aetherrel összezártam, az aetheres oldatot többször hígított nátronlúggal mostam, majd megszáritva, vacuumban lepároltam. Színtelen olaj, amely 14 mm nyomás alatt 125—126 C°-on forr.

0·1549 g anyag: 0·4226 g CO₂, 0·1119 g C₂O.

C₁₁H₁₄O₂. Számított: C = 74·15%, H = 7·86%.

Talált: C = 74·35%, H = 8·02%.

A vegyület szerkezetének megállapítása céljából 5 g anyagot feloldottam 200 cm³ előzetesen kaliumpermanganat felett desztillált acetonban és visszafolyó hűtővel ellátott lombikban vízfürdőn melegítettem; közben egy

óra leforgása alatt kis részletekben 20 g porított kaliumpermanganátot adtam az oldathoz. Az acetont legnagyobb részt ledesztilláltam, a visszamaradó terméket natriumbisulfidoldattal elegyítettem és híg kénsavval megsavanyítottam. Az oldatot aetherrel összeráztam, az oldószert ledesztilláltam és a visszamaradó anyagot csontszénnel való színtelenítés után meleg vízből átkristályosítottam. Az így keletkezett sav 108 C⁰-on olvadt és összes tulajdonságaiban azonosnak bizonyult a Tiemann és Parrisius¹ által előállított dimethyl- β -resorcylsavval. Ebből következik, hogy az összes származékok substituenseinek helyzete megegyezik a β -resorcylsavéval.

Allylaethermonomethylhydrochinon előállítására 120 g monomethylhydrochinonnak 400 cm³ acetonban való oldatához 100 g allylbromidot öntöttem és még 115 g porított kaliumcarbonatot adagoltam az edénybe. A reakcióelegyet nyolcz óra hosszat visszafolyó hűtővel vízfürdőn hevítettem, ezután az oldatot híg nátronlúggal többször összeráztam és az oldatnak natriumsulfattal való szárítása után az oldószert lepároltam. A visszamaradó olajat vacuumban 13 mm nyomás alatt 119—120 C⁰-on desztilláltam. Termelés 60⁰/₀.

0·1627 g anyag: 0·4350 g CO₂, 0·1070 g H₂O.
 C₁₀H₁₂O₂. Számított: C = 73·17⁰/₀, H = 7·31⁰/₀.
 Talált: C = 72·89⁰/₀, H = 7·30⁰/₀.

6-oxy 3-methoxyallylbenzol. Az atómáthelyezkedés eszközlése céljából 48 g allylaethermonomethylhydrochinont 32 g dimethylanilinnel melegítettem, majd egy óra hosszat forraltam. A visszamaradó tömeget aetherben oldva, a dymethylanilin eltávolítására híg kénsavval ráztam. Az aetheres oldatból a phenolt nátronlúggal kioldottam és a lúgos oldatot savanyítás után aetherrel összeráztam. Az oldatot natriumsulfáttal szárítottam, az aethert ledesztilláltam és a maradékot vacuumban frakcionáltam. Színtelen olaj, amely 13 mm nyomás alatt 144—145 C⁰-on forr.

0·1557 g anyag: 0·4195 g CO₂, 0·1029 g H₂O.
 C₁₀H₁₂O₂. Számított: C = 73·17⁰/₀, H = 7·31⁰/₀.
 Talált: C = 73·41⁰/₀, H = 7·34⁰/₀.

3-, 6-dimethoxyallylbenzol. A phenol alkylálására a fentebbi vegyület 30 g-ját 110 cm³ 10⁰/₀-os nátronlúgban oldottam, 30 cm³ dimethylsulfatot adtam hozzá és visszafolyó hűtőt alkalmazva hevítettem. E műveletet még kétszer, 110—110 cm³ nátronlúggal és 30—30 cm³ dimethylsulfattal megismételtem. A reakcióelegyet ezután aetherrel oldottam és az aetheres oldatot nátronlúggal többször ráztam. Az oldat szárítása után az aethert lepároltam és a visszamaradó olajat vacuumban frakcionáltam. 14 mm nyomás alatt egy 126 C⁰-on desztilláló olaj megy át.

0·1558 g anyag: 0·4232 g CO₂, 0·1112 g H₂O.
 C₁₁H₁₄O₂. Számított: C = 74·15⁰/₀, H = 7·86⁰/₀.
 Talált: C = 74·06⁰/₀, H = 7·91⁰/₀.

¹ loc. cit.

A metadioxybenzaldehyd szintézise.¹

Irta: Mauthner Nándor.

Az elmúlt évben közzétettem a metadimethoxybenzaldehyd szintézisét² és e munkám folytatásaképpen most a metadioxybenzaldehydet állítottam elő. Kiindulási anyagnak a metadioxybenzoesavat választottam, melyet Fischer E.³ eljárása szerint lúgos közegben chlorszénsavasmethyl segélyével dicarbomethoxymetadioxybenzoesavvá alakítottam át. Ez utóbbi vegyületből phosphorpentachlorid segélyével dicarbomethoxy-metadioxybenzoylchloridot állítottam elő. A dicarbomethoxy-metadioxybenzoylchloridot Rosenmund eljárása szerint⁴ toluolos oldatban palladium-baryumsulfát katalizátor jelenlétében hidrogénnel redukáltam dicarbomethoxy-metadioxybenzaldehyddé. A dicarbomethoxy-metadioxybenzaldehydet hydrogenáramban nátronlúggal elszappanosítottam metadioxybenzaldehyddé. Az aldeydet munkám kísérleti részében fontosabb származékai által jellemeztem.

Kísérleti rész.

Dicarbomethoxymetadioxybenzaldehyd. E vegyület előállításához szükséges dicarbomethoxymetadioxybenzoylchloridot Fischer E. és Fischer H. adatai szerint állítottam elő. A savchlorid katalitikus redukcióját a következőképpen végeztem:

5 g dicarbomethoxy-metadioxybenzoylchloridot feloldottam 15 cm³ fémnátrium fölött szárított toluolban, 2 g palladium-baryumsulfát katalizátort adtam hozzá és az oldatot 110 C⁰-ra melegítve, 7 óra hosszat hydrogenáramot vezettem rajta keresztül.

A hidrogént kaliumpermanganatoldattal mostam és tömény kénsavval szárítottam. A reakció befejezése után a katalizátort leszűrtem, meleg benzollal kimosztam és az oldószert vacuumban vízfürdőről ledestilláltam. A visszamaradó termékből alkohollal egy nehezebben oldódó vegyületet kioldottam és azután benzolból átkristályosítottam. Olvadáspont 154—155 C⁰. Termelés 80%. A vegyület könnyen oldódik alkoholban és acetonban. Hideg benzolban nehezen, melegben könnyebben oldódik.

A terméket ecetsavas paranitrophenylhydrazinnal elegyítve egy vörös színű hidrazon vállott ki, melyet további tisztítás céljából alkoholból kristályosítottam át.

A vegyület 222—223 C⁰-on olvadó tűkben kristályosodik; meleg alkoholban könnyen oldódik. A hidrazon acetonban oldódik könnyen.

0.1557 g anyag: 0.2961 g CO₂ és 0.0526 g H₂O.

C₁₁O₁₀O₇. Számított: C = 51.96%, H = 3.93%.

Talált: C = 51.88%, H = 3.75%.

¹ A budapesti kir. m. tud.-egyetem II. chemiai intézetében készült dolgozat. Szerző előadta a chemia-ásványtani szakosztály 1921. évi november hó 29-én tartott 182. ülésén.

² Mathem. és Természettudom. Értesítő 152 (1921); Journ. p. chem. 1920.

³ Ber. 41, 2875 (1908).

⁴ Ber. 51, 585 (1918); Ber. 51, 594 (1918).

Metadioxybenzaldehyd. A dicarbomethoxymetadioxybenzaldehyd elszap-panosítására 56 cm³ 2/n nátronlúgot egy háromfuratú W o u l f-éle palaczkba öntöttem és hidrogénárammal a levegőt kiszorítottam az edényből. Ezután csapos tölcserrel lassan 100 cm³ alkoholban oldott 7 g dicarbomethoxymetadioxybenzaldehydet hozzácsepegtettem. A reakcióelegyet ³/₄ óra hosszat közönséges hőmérsékleten állni hagytam, miközben folytonosan hidrogént vezettem az oldaton át. Ezután jeges vízzel lehűtöttem és 60 cm³ 2/n kén-savat adtam az oldathoz. Az oldatot frakcionálólombikból 12 mm nyomás alatt előbb közönséges hőmérsékleten, majd 50 C⁰-on egyharmadára bepároltam. Az oldatot ezután többször aetherrel összeráztam és az oldószert elpárologtattam. A visszamaradó terméket eczetsavas aethylesterben oldottam, csontszénnel színtelenítettem, majd ligroinnal elegyítve az aldehydet kicsaptam.

0·1513 g anyag: 0·3366 g CO₂, 0·0610 g H₂O.

C₇H₆O₃. Számított: C = 60·86⁰/₀, H = 4·34⁰/₀.

Talált: C = 60·68⁰/₀, H = 4·47⁰/₀.

Az aldehyd színtelen tűkben kristályosodik, a melyek 145—146 C⁰-on olvadnak. A termék könnyen oldódik alkoholban és aetherben, nehezen benzolban és ligroinban. Tömény kén-sav az aldehydet ibolyavörös szín-
nel oldja.

Metadioxybenzaldehyd-paranitrophenylhydrazon. 1 g aldehydet feloldot-tam 20 cm³ 50⁰/₀-os eczetsavban és melegen 1·2 g paranitrophenylhydrazin eczetsav (20 cm³) oldatát elegyíttem hozzá. Rövid hevítés után a hydrazon kiválik, melyet leszűrve további tisztítás céljából 50⁰/₀-os eczetsavból át-kristályosítottam.

0·1134 g anyag: 19·5 cm³ nitrogén (170·754 m).

C₁₃H₁₁O₄N₃. Számított: N = 16·86⁰/₀.

Talált: N = 17·00⁰/₀.

A hydrazon nem olvad meg hevítéskor még 280 C⁰-on sem, hanem teljesen elszenesedik. A termék könnyen oldódik alkoholban és acetoneban, benzolban majdnem oldhatatlan.

Metadioxybenzaldehyd-semicarbazon. 1 g aldehydet 20 cm³ alkohol-ban feloldottam, 1 g semicarbazidchlorhydratot és 1·2 g nátriumacetatot, kevés vízben oldva hozzáelegyíttem. Negyedórai hevítés után az oldatot vízzel elegyíttem és hosszabb ideig állni hagytam; így a semicarbon hosszú tűkben kiválik, melyet meleg vízből átkristályosítva tisztítottam.

0·1514 g anyag: 0·2721 g CO₂, 0·0666 g H₂O.

0·1433 g anyag: 27·2 cm³ nitrogén (170·753 mm).

C₈H₉O₃N₃. Számított: C = 49·23⁰/₀, H = 4·61⁰/₀, N = 21·53⁰/₀.

Talált: C = 49·02⁰/₀, H = 4·88⁰/₀, N = 21·68⁰/₀.

A vegyület 223—224 C⁰-on olvad teljes bomlás közben. A termék könnyen oldódik alkoholban és acetoneban, benzolban nagyon nehezen.

Ammonia-szintézis kolloid katalizátorokkal.¹

Irta: *Plank Jenő.*

Nagyon hosszú ideig eredménytelenek voltak azok a kísérletek, amelyek szerint az ammoniát szintézissel akarták előállítani. Végre Habernek, van Ordt-tal és Le Rossignol-lal végzett előmunkálatok után, sikerült magas hőmérsékleten, nyomás alatt, katalizátor alkalmazásával, a nitrogént hidrogénnel, ammoniává egyesíteni.

A katalizátorok általában finom eloszlású anyagok, azért, hogy a reakciófelület lehetőleg nagy legyen. Ez a körülmény vezetett arra a gondolatra: vajjon nem sikerülne-e nitrogént hidrogénnel egyesíteni, ha katalizátorként kolloidokat használnék, melyeknek végtelen finom eloszottságuk miatt, rendkívül nagy felületük van.

Az előkísérletek, melyeket szobahőmérsékleten, könnyen előállítható kolloidoldatokkal (Au, Pt) végeztem, a föltevés helyességét igazolták, mert már aránylag rövid ideig tartó kísérlet után az ammoniát kimutathattam. 50 és 80 C⁰-nyi hőmérsékleten, ugyanazok a kolloid-oldatok, melyek szobahőmérsékleten eléggé állandók voltak, valószínűleg a hőmérséklet, a képződött ammonia és a gázbuborékok mechanikai hatása folytán, már néhány óra múlva koaguláltak. Éppen ezért a további kísérleteket állandóbb, lehetőleg védőkolloidokkal tartósabbá tett kolloid-oldatokkal végeztem.

A kísérletekhez kereskedésbeli nitrogént és hidrogént használtam, melyeknek tisztaságát vizsgáltam meg először. A hidrogént égetőpipettában tiszta oxigénnel égettem el, mikor oly kevéssé szennyezettnek találtam, hogy minden további aggodalom nélkül használhattam. A nitrogén azonban 3·2% oxigént tartalmazott. Ezt a szennyezést úgy küszöböltem ki, hogy a készítenő gázelegyenben a hidrogénből az oxigénnel egyenértékű mennyiséggel többet alkalmaztam és a gázelegyet platinázott ázbeszttel töltött, izzó csövön hajtottam át, mikor víz keletkezett és a gázelegyet megszáritottam.

A gázelegyet úgy állítottam elő, hogy egy 10 literes bombát, melyben 20 atm. nyomású nitrogén volt, rézcsövekkel hidrogén-bombával kötöttem össze (manometert iktatva közbe) és a hidrogént átbocsátottam a nitrogén-bombába. Az elemzés szerint a nitrogénben 3·2% oxigén volt, vagyis a bombában levő 200 l gázból 193·6 l nitrogénre 6·4 l oxigén jutott, mellyel 12·8 l hidrogén egyesül vízzé. Minthogy a gázelegyet az ammonia összetételének megfelelően 1:3 arányban akartam készíteni, a 193·6 l nitrogénnel szemben 580·8 l hidrogénről kellett gondoskodnom és még 12·8 l hidrogénre volt szükségem az oxigén lekötésére. A 10 l-es tartályba tehát annyi hidrogént kellett átvinnem, hogy a nyomás 79·3 atm.-ra emelkedjék. Ez teljes pontossággal nem sikerült, de elég közel jutottam hozzá, mert a gázelegy összetétele 76·2% hidrogén, 0·5% oxigén és 23·3% nitrogén volt. Az izzó platinázott ázbeszten átbocsátott és megszáritott gáz összetételét 76·3% H₂ és 23·7% N₂-nek találtam, tehát a két gáz térfogatának viszonya megközelítette 3:1-t.

Katalizátorként arany-, platina-, palladium-, vashydroxid-, nikkelo-

¹ Dolgozat a kir. József-műegyetem általános chemiai laboratoriumából.

hydroxid-, cerihydroxid- és thoriumhydroxid-kolloidoldatokat használtam. A kolloid-aranyoldatot Vanino¹ szerint állítottam elő, t. i. aranylchloridot alkohollal redukáltam. Vashydroxidsolt Debray² szerint vaschlorid hydrolysisé és dializálása, cerihydroxid-hydrosolt Biltz³ előírása szerint ceriammoniumnitrát dializálása által, a thoriumhydroxid-hydrosolt Müller⁴ után thoriumhydroxidnak thoriumnitrátban való feloldásával készítettem. Kolloid platina-, palladium- és nikkelfhydroxidoldatokat védőkolloiddal tartóssá tettem, oly módon, hogy Paal⁵ módszerét alkalmazva protalbinsavas nátriumot oldottam a kolloid-oldatban. A platina és palladium kolloidokat a fémek chloridjaiból hidrazinhydráttal való redukálással és dializálással Paal és Amberger⁶ szerint, a nikkelfhydroxid-kolloidokat pedig nikkelfhydroxidnak nátriumhydroxidban való feloldásával és dializálással állítottam elő, amint azt Paal és Brünjes⁷ írják le.

A kísérleteket úgy végeztem, hogy a kolloid-oldatokat 4—4 egymásután kapcsolt kígyócsőbe töltöttem és a gázt 1, 2... 24 óráig 0.25 l/ó. sebességgel áramoltattam át. Az idő elteltével a kolloid-oldatot lúgosítva, a keletkezett ammoniát forralással kiűztem és mennyiségét a párlatban meghatároztam.

Ilyen módon szobahőmérsékleten, 50 és 80 C⁰-on végzett kísérleteknekél kapott eredményeket következő három táblázatban foglalom össze:

I. tábla. Kísérletek szobahőmérsékleten.

Idő óra	Au		Fe(OH) ₃		Ce ₂ (OH) ₃		Th(OH) ₄		Pt		Pd		Ni(OH) ₂	
	Átv. gáz l	NH ₃ mg	Átv. gáz l	NH ₃ mg	Átv. gáz l	NH ₃ mg	Átv. gáz l	NH ₃ mg	Átv. gáz l	NH ₃ mg	Átv. gáz l	NH ₃ mg	Átv. gáz l	NH ₃ mg
1	0.26	0.18	0.23	0.27	0.25	0.23	0.26	0.40	0.24	0.08	0.22	0.76	0.24	1.1
2	0.46	0.37	0.47	0.51	0.51	0.42	0.48	0.67	0.51	0.22	0.44	1.14	0.49	1.9
4	1.04	0.59	0.96	0.85	0.98	0.67	1.11	0.97	1.00	0.51	0.86	1.9	1.08	2.4
8	1.92	0.68	1.89	1.19	1.92	0.97	2.06	1.33	2.11	0.85	2.08	2.8	1.88	2.85
12	3.12	0.68	3.03	1.36	3.10	1.12	3.00	1.55	2.88	0.98	3.06	3.3	3.02	2.9
24	6.4	0.88	6.00	1.40	5.96	1.20	6.18	1.92	6.09	1.02	6.00	3.6	6.24	2.9

II. tábla. Kísérletek 50 C⁰-on.

Idő óra	Au		Fe(OH) ₃		Ce ₂ (OH) ₃		Th(OH) ₄		Pt		Pd		Ni(OH) ₂	
	Átv. gáz l	NH ₃ mg	Átv. gáz l	NH ₃ mg	Átv. gáz l	NH ₃ mg	Átv. gáz l	NH ₃ mg	Átv. gáz l	NH ₃ mg	Átv. gáz l	NH ₃ mg	Átv. gáz l	NH ₃ mg
1	0.20	0.8	0.28	0.22	0.27	0.80	0.31	0.40	0.25	0.71	0.23	1.89	0.25	1.35
2	0.41	1.0	0.56	0.51	0.49	1.18	0.53	0.79	0.50	1.02	0.46	2.65	0.55	1.50
4	0.83	1.3	0.92	0.71	1.08	1.56	5.98	1.38	0.96	1.44	1.04	3.85	1.07	2.31
8	1.80	1.58	1.92	1.03	2.03	1.90	2.00	2.10	1.93	2.05	2.01	5.25	1.95	3.10
12	2.84	1.76	2.88	1.42	3.10	2.08	2.88	2.53	3.09	2.40	2.91	6.24	3.04	3.62
24	5.73	1.78	5.86	1.64	6.00	2.23	5.78	2.92	5.98	2.65	5.83	7.46	6.20	4.22

Az eredményekből szembeötlök, hogy nagyon csekély mennyiségű ammonia keletkezik, de ez nem is várható másként, mert ha több keletkeznék, a kolloidok koagulálnának. Látható továbbá, hogy magasabb hő-

¹ Berichte 38, 463. lap (1905).

² Journal f. pr. Chemie 111, 286. lap (1871).

³ Berichte 35, 4431. lap (1902).

⁴ U. o. 39, 2857. lap (1906).

⁵ U. o. 35, 2195. lap (1902).

⁶ U. o. 37, 131., 134. lap (1904).

⁷ U. o. 47, 2200. lap. (1914.)

mérsékleten több ammonia keletkezik. Feltűnő, hogy a kolloid-palladium a többi kolloid-oldathoz képest hatásosabb. Ennek magyarázata talán abban rejlik, hogy a Pa a l-féle kolloid-palladium tekintélyes mennyiségű hidrogént képes elnyelni,¹ mely esetleg a keletkezés pillanatában lévő hidrogénhez

III. tábla. Kísérletek 80 C⁰-on.

Idő óra	Au		Fe(OH) ₃		Ce ₂ (OH) ₃		Th(OH) ₄		Pt		Pd		Ni(OH) ₂	
	Átv. gáz l	NH ₃ mg	Átv. gáz l	NH ₃ mg	Átv. gáz l	NH ₃ mg	Átv. gáz l	NH ₃ mg	Átv. gáz l	NH ₃ mg	Átv. gáz l	NH ₃ mg	Átv. gáz l	NH ₃ mg
1	0.22	1.30	0.28	0.33	0.23	0.68	0.25	0.43	0.29	0.38	0.30	2.59	0.26	0.75
2	0.51	1.98	0.53	0.58	0.48	1.20	0.48	0.98	0.52	0.74	0.50	3.61	0.52	1.29
4	1.04	2.62	1.00	1.00	0.97	1.86	1.10	1.73	1.08	1.29	0.92	4.83	0.98	2.06
8	2.10	3.49	1.88	1.72	1.93	2.62	2.00	2.72	2.12	2.06	1.95	6.37	2.06	3.15
12	2.78	3.98	3.06	2.26	3.00	3.10	2.87	3.36	3.09	2.58	3.10	7.26	2.98	3.98
24	6.20	4.45	5.80	3.46	5.94	3.95	6.00	4.16	6.18	3.30	5.85	8.20	5.92	4.93

hasonlóan reakcióképesebb, mint a molekuláris hidrogén. E föltevést látszólag az a körülmény is támogatja, hogy 80 C⁰-on alig valamivel több ammonia keletkezik a palladium-oldatban, mint 50 C⁰-on, mert Pa a l kísérletei szerint a kolloid-palladium, magasabb hőmérsékleten, az elnyelt hidrogént megint elbocsátja.

Legkevésbé segítik elő az ammoniaképződést a vashydroxid- és arany-kolloidok. Általában azt tapasztaltam, hogy mennél állandóbb valamely kolloid-oldat, annál inkább segíti elő az ammonia képződését és fordítva. Ezt legjobban mutatja az arany- és palladium-oldat viselkedése.²

IV. tábla.

A kolloid minősége	Nyomás atm.	A kísérlet időtartama óra	Keletkezett NH ₃ g
Au.	5	24	0.00065
Au.	5	120	0.0023
Au.	25	24	0.0014
Fe(OH) ₃	5	80	0.0069
Fe(OH) ₃	50	24	0.0012
Ni(OH) ₂	25	24	0.0027
Ni(OH) ₂	50	24	0.0043
Pd.	5	120	0.0034
Pd.	25	24	0.0027
Pd.	50	24	0.0038

Kísérleteimet 24 órán túl nem folytattam, mert az elővizsgálatok alkalmával, mikor 100, sőt 150 órás kísérleteket is végeztem, kiderült, hogy 24 órán túl olyan csekély az ammonia képződése, hogy a kísérleteket tovább folytatni nem érdemes.

Vizsgálataimat még nyomás alatt végzett kísérletekkel egészítettem ki. A kolloid-oldatot hengerűvegebe öntöttem, melyet kalorimeter bombájához

¹ Berichte 41, 805. lap (1908).

² Pa a l-féle kolloid-palladiumoldatom még 3 év után is teljesen csapadékmentes volt, míg kolloid-aranyoldatomból már néhány heti állás után az arany kivált.

hasonló, de nagyobb aczéledénybe helyeztem és gázt bocsátottam bele. A kísérleti idő letelte után a gázt híg kénsavon átbuborékkoltattam, majd a kolloid-oldatot összeöntöttem a kénsavval és ebből meghatároztam a keletkezett ammonia mennyiségét. Ilyen módon csak néhány kísérletet végeztem 5, 25 és 50 atm. nyomás alatt, szobahőmérsékleten.

Az eredményekből az látszik, hogy a nyomás növelése nem olyan fontos, mint a kísérlet időtartama. Igaz, hogy nagyobb nyomás alatt több ammonia keletkezik ugyanazon idő alatt, mint ha a nyomás kisebb: de ha meghosszabbítottam a kísérleti időt, kisebb nyomás alatt is keletkezett annyi ammonia, sőt több is.

Sajnos, ezek az eredmények legfeljebb megközelítőeknek tekinthetők, mert a gázelegynek a kolloid-oldattal való érintkezése nagyon tökéletlen volt. Alkalmasabb kísérleti berendezés nem állott rendelkezésemre, miért vizsgálataimat tovább nem folytathattam.

Összefoglalva a kísérleti eredményeket, kitűnik, hogy az eredeti feltevés helyes volt. A kolloid-oldatokban végtelenül finoman elosztatott fémek, illetőleg fémhydroxidok kitűnő katalizátorok, mert az ammonia szintézise, bár csekély termelési hányaddal, szobahőmérsékleten is lehetséges.

A phenolok ferrichlorid-reakcióját módosító ión-hatások.

Irta: *Kazay Endre.*

A phenoloknak ferrichloriddal képződő, többé-kevésbé gyorsan elváltozó piros, ibolya vagy kék színeződését tudvalevőleg nemcsak az alkalmazott oldatok töménysége és viszonylagos mennyisége, hanem az oldatban jelenlevő idegen alkatrészek is befolyásolják. Az idegen alkatrészek ugyanis megváltoztatják a FeCl_3 kémiai jellegét, s ezzel a színeződés föllépését megakadályozzák, késleltetik, siettetik vagy pedig állandósítják is azt. A ferrichloriddal keletkező színes reakciók a szénvegyületek minőségi analysisében meglehetősen általános értékűek, éppen ezért kell figyelembe vennünk olyan mellékhatásokat is, amelyek ezen reakciókat szűkebb jellegű vegyületcsoportokra korlátozzák. Ilyen mellékhatásokat fejtenek ki a különböző fémsók ionjai, amelyek a reagens FeCl_3 ionjainak kémiai egyensúlyát megzavarják. Ezeket a hatásokat vizsgáltam meg néhány phenol és phenoltermék színes FeCl_3 -reakciójánál oly módon, hogy az 1%-os phenololdatok 5 cm^3 -éhez különböző sóoldatokból (5%) 5—5 cm^3 -t elegyítettem s az elegyhez 2—3 csepp normális FeCl_3 oldatot adtam, amikor a phenolokra jellemző színes reakció azonnal beállott(+), gyorsan elváltozott(+) vagy meg sem jelent(—); némely esetben a színeződés a rendesnél is intensivebb volt és az napokon keresztül változatlanul megmaradt.

A vizsgálatok összegezésénél azt kellett tapasztalnom, hogy a színeződés reakciósebessége, azaz annak elváltozása és állandosulása az alkalmazott fémsóoldatok ionjainak aviditásbeli sorrendjétől függ, s az alábbi táblázatot ezen hatás alapján állítottam össze.

A kísérletekből az derül ki, hogy a nagy aviditással bíró aniónok gyenge kationok mellett a ferrichlorid festékképző hatását elősegítik, így a Hg, Zn, Mn, Ca, Ba, Sr, halogénjei, jelesül a HgCl_2 és a $\text{Hg}(\text{CN})_2$; a

Hg, Al, Cu, Fe sulfátjai, jelesül a Hg és Al-sulfátok, melyek jelenlétében az oldat színe 2 napon át is megmarad. A lúgos hatású $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ jelenlétében színes reakció egyáltalában nem áll be. A salicylsavnál az Al sulfátjai megakadályozták a színeződést.

Sóoldatok által befolyásolt phenol-ferrichlorid-reakciók.

Phenol- vegyület	+										-												
	KJ	NaBr	NaCl	NH_4Cl	NH_4Br	SrCl_2	BaCl_2	CaCl_2	ZnCl_2	MnCl_2	$\text{Hg}(\text{CN})_2$	HgCl_2	K_2SO_4	Na_2SO_4	CaSO_4	MgSO_4	ZnSO_4	CuSO_4	FeSO_4	$\text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	HgSO_4	
Benzol-phenol ...	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	-	-	-	+	+	+	+	+	+
Resorcin ...	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+
Phenolsulfosavas Zn ..	+	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	+	-	-	-	+	+	+	+	+	+
Guaiacol-sulfosavas K	+		+	+	+			+		+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
Salicylsavas Na ...	+	+	+	+	+	+			+			+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	+	+

Az oxidáló savak sói közül a KNO_3 , KClO_3 és KBrO_3 a phenololdatok színes ferrichlorid-reakcióját szintén siettetik; ebben a sócsoportban nevezetes kivétel az *ólomnitrát*, melynek jelenlétében a színes reakció hosszabb ideig állandó marad s a színárnyalat minőségéből a vizsgált phenolra is lehet következtetni, amennyiben $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ jelenlétében a FeCl_3 a reagens a phenollokkal kék, a phenolsulfosavakkal frézvörös, a phenylkarbonsavakkal ibolyaszínű reakciót ad.

Analyitikai szempontból figyelmet érdemel a savanyú-jódsavas káliumnak és a dinátriumhydrophosphatnak magatartása a ferrichloridos phenolreakciókra. Amíg ugyanis a többi savak sói és a FeCl_3 között chemiai bomlás nem megy végbe, addig ez utóbbi két sóoldatból phenolok jelenlétében FeCl_3 hozzáadására dús, pelyhes csapadék keletkezik, az oldat maga azonban élénk ibolyáskék színű marad; $\text{KH}(\text{JO}_3)_2$ jelenlétében ez a színeződés több napon át változatlan marad s míg a phenoloknál kékes árnyalatú, addig a sulfosavaknál ibolya, a karbonsavaknál piros színbe megy az át. A Na_2HPO_4 jelenlétében ez a színeződés halványabb és a phenylkarbonsavak jelenlétében csak pillanatszerűen lép fel az, miáltal ez a két vegyületcsoport egymástól megkülönböztethető.

A reakciók lényegének vizsgálata kívül esik a rendelkezésemre álló laboratoriumi kellékek határán, de azt vélem, hogy abban a FeCl_3 dissociált HCl-je révén a $\text{KH}(\text{JO}_3)_2$ -ből szabaddá váló HJO_3 oxidáló hatásának is szerepe van.

* * *

A színes ferrichlorid-phenol-reakcióknak vázolt magatartását főleg a gyomornedvnek az Uffelmann-féle kémszerrel való vizsgálatánál kell figyelembe vennünk, a mikor a vaschlorid-karbololdat elszínteledéséből tejsav, vagy nagyobb mennyiségű szabad sósav jelenlétére következtetünk. Ilyen elszíntelenedés azonban az anélkül is labilis jellegű, s hozzá nem is szigorúan előírt töménységű oldatban már egyszerű hígításra is előáll, ami

az Uffelmann-féle próbát kétséges értékűvé teszi. Kísérleteim mesterséges és természetes gyomornedvekkel az Uffelmann-féle reagens megjavítására vezettek éppen ezen közzétett tanulmányom révén.

A gyomornedv vizsgálatára legalkalmasabbnak mutatkozott a resorcin-ferrichlorid által képződő amethistszínű oldat, melyet higany-sulfáttal — hydrargyr. sulfuricum neutrum: HgSO_4 — lehet hosszabb időre állandósítani. A reagenset ekképpen készítettem:

egyrészt 1 g resorcint, másrészt 0.50 g higany-sulfátot feloldottam 50—50 cm³ desztillált vízben; az összeöntött oldatokhoz cseppenint addig adtam normális FeCl_3 oldatot, míg az oldat amethist-kék színe állandó maradt, amihez körülbelül 50 csepp vaschloridoldat szükséges.

Az így készült oldat sárgás üledékével hosszú ideig változatlanul eláll. Egyenlő térfogatú vízzel hígítva, csak intenzitása csökken a színes oldatnak, de meg nem változik — 5 cm³ ilyen kémszerhez 5 cm³ olyan oldatot adva, mely 0.1% sósavat és 4% pepsint tartalmaz, a szín elváltozását nem észlelhetjük még 0.3% HCl jelentéében sem; igen érzékeny a kémszer a szabad tejsavra: 0.4% tejsavat tartalmazó gyomornedvből 5 cm³ reagenst már 2 cm³ is teljesen megsárgít; a megsárgulásra szükségeltető gyomornedv mennyiségéből a jelenlevő tejsav mennyiségére is lehet következtetni.

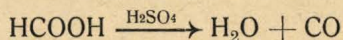
Úgy a mesterséges, mint a természetes gyomornedvek savjainak aránylagos mennyiségét egy titrálással két indikátor alkalmazásával szoktam meghatározni: methylorange-zsal indikálva a sósav telítése után az indikátor megsárgul, phenolphthaleinoldattal tovább titrálva, a tejsav lekötése után az indikátor már jelzi a lúgfölösleget. Számos kísérletből kiderült, hogy 10 cm³ vizsgált gyomorsav methylorange-zsal csak kb. 2 cm³ 0.1 n lúgot fogyaszt, ellenben phenolphthaleinnel indikálva az oldatot, az összes savak terítésére 5—6 cm³ 0.1 n lúg fogy el, amely arány az átlagos 0.1% HCl, illetve 0.4% tejsavtartalomnak felel meg.

Szénoxid-fejlesztés nyomás alatt.¹

Irtá: *Plank Jenő.*

A nascens szénoxid reakció-gyorsító hatását vizsgálva, melyet mint két reakciósebesség különbségét kaptam meg, több légköri nyomású szénoxidra volt szükségem. Miután azt beszerezni nem lehetett és kompresszor nem állt rendelkezésemre, egyszerű módot kerestem a kívánt cél elérésére. Ezért a szénoxid előállítására szolgáló módszereket tanulmányoztam és abból a szempontból bíráltam, vajjon melyik alkalmas, hogy nyomás alatt, tiszta és száraz gázt állíthassak elő.

Legalkalmasabb kiindulási anyagnak a hangyasav bizonyult, melyből tömény kénsavval könnyen lehet szénoxidot előállítani a következő reakció-egyenlet szerint:

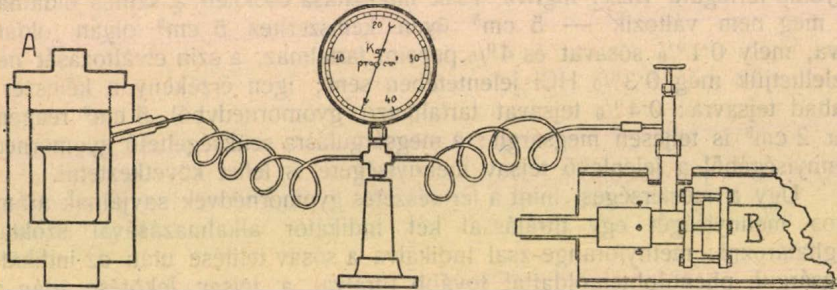


Ezen eljárás előnye, hogy alacsony hőmérsékleten a reakció sebessége végtelen csekély, tehát lehűtött tömény kénsavat és tömény hangyasavat

¹ Részlet a kir. József-műegyetem általános kémiai laboratóriumában készült műszaki doktori értekezésből (1916.)

elegítve szénoxid nem fejlődik, de már kis hőmérsékletemelésre a reakciósebesség rohamosan növekszik. Gyenge melegítésre a szénoxid-fejlődés még tetemes nyomás alatt is fokozódik, mindaddig, mígnem a hangyasav teljesen felhasználódik. A többi követelménynek is megfelel a módszer, mert az így előállítható gáz tiszta és száraz. Céljainnak tehát teljesen megfelelt az eljárás annál inkább, mert a kísérleti berendezés is egyszerűen összeállítható, miként az ábra mutatja.

„A” vastagfalú aczéledény a gázfejlesztő, melyhez erős rézcsővel manometer és egy további rézcsővel a nyomáscsökkentő szeleppel elzárható reakcióteret „B” (jelen esetben P f u n g s t-féle cső) van kapcsolva. A lehűtött tömény kénsavat és tömény hangyasavat hengerüvegben elegyítve, azt befödtem üveglappal és az aczéledénybe sülyesztettem. A fölötte maradó üres



teret üvegyapottal töltöttem ki, a gázzal vereragadott folyadékcseppek visszartartására, majd erősen reácsavartam az aczéledény tetejét. A reakcióteret elzáró szelep egyelőre zárva volt, hogy a szénoxid a huzamosabb időt igénylő fejlesztés alatt ne érintkezhesen a reakcióterben elhelyezett anyagokkal.

Teljesen magára hágyva a készüléket, több óra mulva indul meg a gázfejlődés, de ha az aczéledény alá csak egész kis lángot helyezünk, vagy a falát gyengén megmelegítjük, elég gyorsan képződik a gáz. Miután pedig a gáz erősfalú edényben fejlődik, ahonnan nem távozhatsz el, a nyomás folytonosan emelkedik, tehát ismerve a gázfejlesztő edény szabadon maradt térfogatát, a manometer állása a gázmennyiségről tájékoztat. Ha elegendő gáz fejlődött, az elzáró szelepet óvatosan nyitjuk és a szénoxidot átbocsátjuk „B” edénybe. Figyelembe veendő, hogy a szelep nyitása után az egész rendszerben egyenlő nyomás lesz, tehát a kiegyenlítésre megfelelően több gáz állítandó elő. A gáz átbocsátása után a szelepet megint elzárjuk és a készülékről iekapcsoljuk a fejlesztőt.

Evvel az eljárással 10 légköri nyomású szénoxiddal könnyen sikerült megtöltenem egy 0.5 liter űrtartalmú P f u n g s t-féle csövet.

Tudósítás a szakosztály üléseiről.

A kir. magy. Természettudományi Társulat kémia-ásványtani szakosztályának ülésein az 1921. év második felében következő előadások tartottak:

180. ülés, 1921. évi szeptember hó 20-án:

Zechmeister László: A cellulóz-probléma jelenlegi állásáról.

181. ülés, 1921. évi október hó 25-én:

Hoffmann Sándor: A salicinrhodanidról és átalakulásairól.

Zemplén Géza és Kunz Alfonz: A salicinnak nitrogéntartalmú származékairól. (Előadta: Zemplén Géza.)

Zemplén Géza: A tyrosinnak thyraminná való átalakulásáról.

182. ülés, 1921. évi november hó 29-én:

Földi Zoltán: Aminok alkylezése sulfosavesterekkel.

Kunz János: Illanó olaj meghatározása növényekben.

Mauthner Nándor: A pikamar szintézise.

Mauthner Nándor: A metadioxibenzaldehid szintézise.

December hóban a szakosztály határozata alapján a karácsonyi ünnepek miatt ülés nem volt.

Mondanivalók.

1. A Magyar Chemiai Folyóirat 27. évfolyamának 7—12. füzetét veszik olvasóink. A füzet azért van összevonva, hogy evvel is csökkentjük az előállítási költségeket. Kérjük ügytársainkat, sziveskedjenek lapunkat ismerőseik körében megismertetni és terjeszteni. Minthogy pedig e lapot csak tetemes áldozatokkal tarthatjuk fenn, hátralékos aláíróinkat a díjak szives beküldésére kérjük, amelynek könnyebb befizetése végett az első füzethez már megcímzett utalványt csatoltunk.

2. Buchböck Gusztáv „Physikai-chemiai mérő módszerek“ című munkája teljesen elkészült és könyvalakban a Társulat titkári hivatalában 240 K-ért kapható. Azok a t. előfizetőink, kik annak idején ívenkint

kapták a munkát, a befejező 4 ívet legrövidebb időn belül megkapják.

3. Lapunk teljes évfolyamai részben még kaphatók. A mellékletek közül már csak a következők vannak meg: Bartal Aurél „Szerves készítmények előállítása“, Gsell János „A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei“, Zemplén Géza „Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk“, Weszelszky Gyula „A rádióaktivitás“.

Ezek a mellékletek külön könyv alakjában is megszerezhetők a titkári hivatalban (Budapest, VIII. kerület, Eszterházy-utca 16. szám alatt).



Kivonat a szakosztályok ügyrendjéből.

II. A szakosztályok tagjai.

7. A szakosztályoknak vannak:
- rendes,
 - rendkívüli és
 - vendégtagjai.
8. Valamely szakosztálynak *rendes* tagja a Természettud. Társulat minden fővárosi és vidéki tagja lehet, aki *ebbeli óhaját* a szakosztály *elnökénél* vagy *jegyzőjénél* bejelenti.
9. Valamely szakosztály rendkívüli tagjai lehetnek:
- Más szakosztály tagjai,
 - Az osztályülések iránt érdeklődő nem társulati tagok, a kik a szaküléseken való részvételüket két rendes tag útján
- a szakosztály elnökénél vagy jegyzőjénél minden év elején bejelentik.
10. Egy szakosztályi ülés vendége lehet minden érdeklődő, kit valamely rendes tag arra az ülésre bevezet.
11. A rendes tagok jogai
- Az osztályüléseken jelen lehetnek,
 - Az aktív és passzív választási jog,
 - Előadásokat tarthatnak,
 - Az előadásokhoz hozzászólhatnak,
 - A szakosztály céljaira vezető indítványokat tehetnek.
12. A rendkívüli és vendégtagok jogai a megelőző 11 §. b) és e) pontja alatt említett jog kivételével ugyanazok.

Kivonat a kémiai szakosztály ügyrendjéből.

Az előadások rendje.

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.
18. Vidéki tagok, a kik dolgozataikat felolvasatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében, a jegyzőnek küldik, a ki e dolgot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendes tagjának adja át.
19. A napirendre kitűzött előadás rend-
- szerint fél óránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.
- Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.
20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén, vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.