

## A) EREDETI KÖZLEMÉNYEK.

*I. Közlemények a kolozsvári tud. egyetem vegytani intézetéből.*

### 38. Frank-Kiss István. A fény vegyi hatása.

*I. Fejezet.*

Minden anyagnak, mely a természetben előjön, tulajdonságai vannak; ezek között lehetnek egyfelől olyanok, melyek a vizsgálódásnál azonnal figyelmet keltenek, másfelől azonban olyanok is, melyek kifürkészésének módjai sokkal rejtettebbek, és mely tulajdonságok megismerésére és gyakorlati alkalmazhatóságára nem egyszer a véletlen nyujt segédkezet.

A fény, mint tudjuk az Aether részecskék rezgési tünete, mely különböző körülmények között az anyagokra különbözőképpen hathat.

A hő- és fénysugarak által okozott hatás mindenki előtt ismeretes, de a vegyi sugarak hatásának tanulmányozása a legújabb időkig úgyszólván lehetetlen volt, míg a fény vegyi hatása gyakorlati alkalmazást nem nyert, ezen idő a fényképészet felfedezésével és nagyobb lendületével esik össze, legyen szabad ez okból — másfelől mivel ez értekezésem alapjával szorosan összefügg — a fényképészet történetét és jelen állását következőkben röviden vázolniom.

Bestuscheff 1725-ben fedezte fel a vas sók fény iránti érzékenységet, nevezetesen a színítését az aetheres vas-chlorid oldatnak napfényen.

Schulze J. H. (1687—1744) német orvos fedezte fel az ezüst-sók érzékenységét. Ez alapon Schulze tekinthető a fényképészet előharczosának.

Hellott tesz először (1737) említést az ezüstnitrát-oldatban itatott papir fényérzékenységéről.

A chlorezüst fényérzékenysége Beccarius Baptist János turini tanár által 1737-ben fedeztetett fel.

Sennebier (1782) azt tapasztalta, hogy a Chlórezüst a színkép viola fényében 15 mp.-en belől,— a kékben 29, a zöldben

37 mp. után,— a sárga fényben 55 és vörös fényben pd csak 20 p. alatt színeződött.

Neumann (1737) azt észlelte, hogy a Calomel a napfényen megfeketedik.

Bergmann (1776) felfedezte a fényérzékenységet bizonyos körülmények közt az Oxalsavnak.

Seebeck (1810) és Bérard (1812) megállapították, hogy a színek a Chlorezüstre legnagyobb hatással a szélső ibolyaszí-  
ben bir és hogy ezen hatás a vörösszín felé fojton csökken.

Niepce Józsefnek (1824) sikerült az eddig eltűnő képeket rögzíteni.

Daguerre, 1839. aug. 10-én fedezte fel fényképeknek ezüst-  
lemezeken való előállítását. Ugyanis egy fényezett ezüstlemez  
Jód gőzök hatásának tett ki. A lappangó kép Higanygőzök be-  
hatására előtűnt, mivel a higany csak a fény által befolyásolt  
helyeken csapódott le.

Herschel (1819) ismerte fel, hogy az alkénessavas Natrium  
oldja a változatlan Chlórezüstöt.

Fox Talbot (1839) már oly eljárást alkalmazott, hogy pa-  
pirját előbb ezüstnitrattal, azután JK-mal és végre Galloezüstnit-  
rattal (vizes oldata Ezüstnitrattal, Gallussavnak és Eczetsavnak)  
vonta be. Azután ezen lapokat exponálta és előidézte a latens  
képet az előbb említett oldattal, végre rögzítette KBr-mal. Mi-  
után így egy negatív képet nyert, ebből másolatokat készített  
Chlorezüst papírra.

E közben Fizeau felfedezte az alkénessavas Natrium és  
Aranychlorid hatását, melyet a rögzített kép tartósságára és  
szépségére gyakorolnak.

Claudet (1841) alkalmazta a JBr és Cl kedvező hatását a  
daguerotypiában, mi által lehetségessé vált a felvételi időt egy  
pár mp.-re szorítani.

1847 ben sikerült Niepce de St.-Viktornak üveglemezeket  
bevonni érzékeny ezüstoldattal és az így nyert negativeket chlor-  
ezüstpapírra másolni.

Blanquart-Ewyardnak (1848) köszönhető az albuminpapir  
alkalmazása, mely sokkal ragyogóbb másolatokat ad, mint a  
közönséges papír.

Hunt (1884) vasvitriol-oldatot alkalmazott, gallussav helyett  
a képek előidézésére.

Regnault (1850) már pyrogallussav-előidézőt használt.

Legray (1850) azt tapasztalta, hogy a collodium igen al-  
kalmos fényképfelvételekre.

A később oly nagyfontosságú bromemulsiós eljárás colloidiummal, 1864-ben Sayce által léptetett életbe.

A chlerzüst collodium másolási czélokra (Diapositivekre), 1865-ben Simpson által iratott le.

A bromezüst-gelatin eljárás felfedezőjének Dr. Maddox (1871) tekinthető.

King (1873); Kenett (1874); Benett (1878); Monckhoven (1879); Vogel és Eder által a legújabb és legjobb bromezüst-gelatin eljárás kidolgoztatott és nagymérvben tökéletesbített.

A Carey Lea (1877) által felfedezett és Eder (1879) által egyszerűsített vasoxalat előidéző, valamint az Abney és Wilde által alkalmazott hyposulfit gyorsító nagy hatással volt a bromezüst emulsió eljárás meghonosulására és elterjedésére.

A chlorezüst-gelatin emulsió alkalmazása és előidézése Éder és Pizzighelli (1881) felfedezései nyomán vált lehetővé.

A photomechanikus fénynyomatok története közvetlen az az asphalt azon tulajdonságához fűződik, hogy egy asphaltréteg a fény behatására oldhatlanná válik, minék folytán egy fénykép azon kő- és levendula-olaj segélyével rögzíthető. Az aczéllemezek ily asphaltréteggel behuzatnak és azokon az asphalt kép kiéttetik.

A fénynyomat kezdeményezője Poitevin volt (1855).

A chromofényképészet — a fényképirás ezen még eddig megközelíthetlen mezeje — valószínűleg csak úgy virágozhatik fel, ha majd egy oly anyaggal fogunk rendelkezni, milyen a növényországban a chlorophyl leuko változata, mely az ezüstsók kizárásával, tisztán fénytani úton a legkülönbözőbb színváltozatokat lesz képes visszaadni és hatalmunkban fog állani a chromofénykép rögzítése is.

### *A fény vegyi hatásáról.*

#### 1. Általánosságban.

A fény gyakran idéz elő vegyi folyamatokat, tömeccsváltozásokat, összeköttetéseket és felbomlásokat, melyek mint photochemiai folyamatok ismerhetők fel.

A napszínképének azon sugarai, melyek ezen folyamatoknál főszerepet játszanak vegyileg «hatékony sugaraknak» neveztetnek és a fény vegyi hatása «fényhatékonyságnak» (actinismus) neveztetik. Nem létezik szín, mely vegyileg hatástalan volna, de csak azon fénysugarak okoznak vegyi változásokat a testekben, melyek azok által elnyeletnek.

Igy egy oly fénynyaláb, mely előbb chlordurlégen, ammonium- v. vasoxalat keverékén hatott keresztül, azokból kilépve chemiai hatást már nem képes gyakorolni.

Vogel H. W. szerint a színanyagok «optikai sensibilatorok» is nagy szerepet játszanak a vegyi hatás mellett, de e tekintetben nem minden színanyag hatékony.

### 2. A fény által a molekulár állapotban okozott változások.

Fehér phosphor a napfényen vörös lesz. A  $130^{\circ}$ -nál megolvastott kén a napfényen — szénkénegeben oldhatlan — kénnel vonódik be, sötétben ez nem észlelhető.

A szénkénegeből napfényen szintén oldhatlan kén válik ki. Finom eloszlású amorph Selen a napfényen kristályossá lesz, mely tulajdonságára a „Photophon“ van alapítva.

Czinober a napfényen lassan megfeketedik (Vitruvius, Plinius) mivel fekete amorph higanyulfid képződik.

Majd minden szintelen üveg változtatja színét a napfényen vagyis színe többé-kevésbé a sárgába, zöldesbe v. violába hajlik (Faraday 1823, Splittberger 1839).

A kristályosodás folyamatára vonatkozólag Petit (1722) észlelte, hogy a Salétromot és a Salamiakat napfényen kristályosítva, szebb vegetatio keletkezik mint sötétben.

### 3. A fény által eszközölt synthesisek.

Cl. és H. elegye a napfényen HCl-á egyesül, erősebb megvilágításnál ez egyesülés explosióval történik.

Cl., Br. és J. gőz sok szerves vegyületre napfényen sokkal erélyesebben hat, mint sötétben.

A fény sok élenyülési folyamatot gyorsít, így: higanyoxydul vörös fényben O. felvétele mellett vörösre színeződik. Olomoxyd napfényen sárga, — utóbb barna színű lesz.

Ha O. st. nasc. hat a napfényen benzolra, azzal phenolt képez. Aether, Aldehyd, keserümandula-olaj, terpentín-olaj, citromolaj stb. a viola fényben élenyülnek leggyorsabban. Guajakpor v. ennek alkoholos oldata a világosságon zöld-kékre, vörös fényben színtés mellett sárgára színeződik.

Mastix, Sandorac, Gummi Animae világosságon kifehérednek, mások megsötétednek.

Szilárd kautschuk Swan szerint a napfény befolyása által benzol és terpentínben oldhatlanná válik.

Viasz, len, a napfényen kifehérednek.

Curcuma a viola és zöld fényben elszíntelenedik.

Ibolya, piros szegfű, Papaver rhoeas, safran alkoholos tinkturái kék üvegekben gyorsabban színtelenednek el, mint pirosban.

A virágok színanyagai a színkép kiegészítő színű sugaraiban színtelenednek el leggyorsabban.

Carmin a napfényen igen gyorsan rongáltatik el.

Chlorophyl és oldatai a napfény által elszíntelenítettnek. A kátrány színanyagok igen gyorsan halványodnak napfényen, különösen érzékeny a bismarkbarna. A lepkeszárnyak színei általában a fehér és viola fényben elhalványodnak. (Capronnier.)

#### 4. A fény által okozott felbontások.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vizes oldata napfényen felbomlik.

Chlorvíz a világosságon O. fejlődés és HCl. képzés mellett felbomlik. (Bertholett 1785.)

Conc. légeny-sav a világosságon megvöröszödik (Scheele 1777.) mialatt O. és allégeny-sav képződik.

Alchlorosavgáz a napfényen felbomlik Cl. és O-re.

Phosphorhydrogén a napfényen P. kiválás mellett szintén felbomlik.

Vaschlorid napfényen organikus anyagok jelenlétében chlorürre redukáltatik.

Ferrioxalat vizes oldata napfényen ferrooxalat és CO<sub>2</sub>-re bomlik.

Normal Fehling oldatból napfényen 30—40-szer több réz-oxydul válik ki, mint sötétben.

Chlorezüst üvegcsőbe beförasztva napfényen violaszínű lesz, míg sötétben a Cl. felvétele mellett ismét megfehéredik. (Tomasí.)

Chlorezüst 1½ éves fénybehatás után is ezen képletnek felel meg Ag<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> (Ricke.)

Bromezüst hasonlókép viselkedik mint Chlorezüst, napfényen Br. kiválás mellett szürkés viola színűre festetik; még nagyobb érzékenységgű a chlorezüstnél, de a színképet nem adja színeinek megfelelőleg vissza.

Jodezüst világosságon zöldes-szürkére színeződik. Az ezüstnek szerves savakkal képzett sói is elfeketednek a napfényen.

Niepcé azt találta, hogy egy oxydált vas lemez árnyékban nem redukálja az ezüstsókat. míg világosságban igen.

Laoureux (1880.) azt tapasztalta, hogy egy exponált brom-emulsiós lemez, egy ugyanilyen nem exponált lemezre ½ mm. távolságban annyira képes hatni, hogy ezen is egy megfelelő kép idézhető elő.

Elektromos fény szintén redukálja a chlorezüstöt. Silliman és Goode azt tapasztalta, hogy 2 szénsark közt előidézett villanyszikra a — sark oldalán több aktinismussal bir, mint a + oldalon.

Odgen N. Rood azt találta, hogy míg a + villanyszikra egy csillagot idézett elő a fényképen több gyűrűvel, addig a — sarknál csak gyűrű mutatkozott csillag nélkül.

A legtöbb eddig a napszín képének vegyi hatásáról tett észlelések a következő tételekbe foglalhatók össze. (Eder.)

1. Minden színű fénysugarak, a legszélső violától a legszélső vörösig, valamint a láthatlan ultra-vörös és viola-színű fénysugarak is gyakorolnak vegyi hatásokat.

2. Mindazon sugarak, melyek egy testre vegyileg hatnak, az által el kell nyelessenek.

3. Minden színű fénysugara a színeképnek a fényérzékeny anyag természete szerint oxydalólag és redukálólag hathat.

4. Általánosságban elfogadható, hogy a fény fémvegyületekre többnyire oxydalólag, a viola fény magára pd. többnyire redukálólag hat. De organikus vegyületekre a viola fény a legtöbb esetben szintén erősen élenytőleg hat,

5. A fény vegyi hatásánál az is szerepet játszik, a mint a fénysugarak a megvilágított test vagy az ahhoz kevert anyagok által nyeletnek el.

6. Egy a fényérzékeny testhez kevert oly anyag, mely a fény által kivált alkatrészt (O. J. Br. etc.) vegyileg megköti, vegyi «Sensibilisator»-nak neveztetik.

7. A színes fény iránt való magatartás az illető vegyület tisztaságával — molekular állapotával és ezüstvegyeknél a latenskép előidézési módjával van szoros összefüggésben.

8. Egy vegyület direkt felbomlásával (p. o. Ag. J. stb., megfeketedése) fénysugarak által, párhuzamosan halad a latens fénykép képződése és előidézése. (Vogel.)

9. A nap színeképének hatékonysága jelentékenyen ingadozik a légnyomás változásával, úgy, hogy egyenlő napállás és látszólag tiszta égbolt mellett is a vegyi befolyás csak ritkán egyenlő. (Vogel H. W.)

*A nap színeképe és annak vegyi hatásai.*

Általánosan ismeretes, hogy a fehér fény több különböző színű sugarakból áll, melyekre bizonyos körülmények között felbontható.

Igy ha üveghasábot tartunk a fény útjába, a fehér fényből a nap színeképét nyerjük. E színekép felülről kezdve a következő színekből áll: vörös, narancs, sárga, kék, indigó és ibolya; a vörös sugár mivel kevésbé töri meg a hasáb «kevésbé törékeny» sugárnak neveztetik, szemben a kék-ibolya erősen törékeny sugarakkal.

Ezeken kívül vannak a látható színeképén kívül «láthatlan» (extraprismatikus) sugarak is, az úgynevezett ultravörös és ultraibolya sugarak.

Említésre méltó, hogy a legtöbb színérzékeny anyag — az emberi szem által láthatlan — ultraviola sugarak által is sokkal hevesebben befolyásoltatik, mint a legrikítóbb vörös vagy sárga fény által.

Ez okból neveztetnek a színekép ibolya végén levő sugarak «vegyileg hatékony» vagy «aktinikus» sugaraknak.

A fény a phisika szerint az aetherészecskék rezgéséből áll, és a mint az így képződött fényhullámok rezgései gyorsabban vagy lassabban követik egymást, fogja fel a szem a vörös v. kék stb. fény érzetét.

Érdekes fénytani jelenség a «Solarisatio», mely abból áll, hogy az érzékeny lemez — miután hosszasan lett kitéve a fény hatásának, mint a mennyire egy negatív kép előidézésére szükséges, — elveszti azon tulajdonságát, hogy előidézésnél az eredetileg világos részletek elsötétüljenek, vagyis a kép mintegy visszafordul. Ezt Abney szerint okozhatja a hosszú exponáláson kívül: a J. és Br. ezüst első pillanatban képezett alsóbb fokozatainak élenyülése; alkaliak haloid sóinak jelenléte és végre ásványi savak behatása is.

Babbage szerint egy színezett lap fényképészeti hatása reflektált világosságban függ:

1. A szín minőségétől. 2. A fényképészeti eljárás természetétől. 3. A szín vegyi összetételétől. 4. A szintkötő anyag természetétől (gummi, olaj, alkohol, stb.) 5. A felület minőségétől (síma, érdes stb.) és anyagának szerkezetétől (papir, porcellán stb.) 6. Az exponálás idejétől.

Ugyanazon szín különböző árnyalatai lefényképezve ugyanazon nap különböző óráiban egyenlő erősségűek lehetnek.

A fekete szín kíván a leghosszabb, a fehér szín a legrövidebb exponálási időt. A fényképészetben jelenleg a bromezüst gelatin lemezek — mint legérzékenyebbek — vannak általános alkalmazásban, melyek czélszerű kezelés által annyira érzéke-

nyekké tehetők, hogy a felvételi idő 1 mp-re szorítkozhatik. (Pillanatnyi felvételek.)

Egy érdekes kérdést képezett, hogy vajjon az emulsióban a brom-ezüst, illetve az emulsióban oldott anyag megkötötték-e a gelatin által vagy nem?

E czélból a fáradhatatlan Eder több vizsgálatot végzett; így az emulsiót igen jól kimosta, ezután centrifugal gépben kezelte, de mindennek daczára 100 s. r. bromezüst forró vízzel való kimosás után még mindig tartalmazott 0.52 s. r. gelatint, mely az emulsióhoz kevert anyagot megköti.

Ez alapon az emulsióhoz kevert színanyag stb. a brom-ezüstszemcse által tényleg meg lesz kötve, történjék ez a brom-ezüst mint ilyen — vagy a bromezüst szemcsék által körülzárt gelatin segítségével.

Igen valószínű, hogy a bromezüst a hozzákevert anyaggal molecular attractió által van összekötve, mely utóbbi a fényt vagy elnyeli és fényvesztéséget, Eder szerint «photothermikus Extinctiót» okoz, vagy fényvesztésé mellett chemiai munkát végez és ekkor «photochemiai Extinctiót» hoz létre.

Hogy egy fényképlemez a színeket ugyanazon megvilágítási hatással adhassa vissza, mint az az emberi szem előtt jelentkezik, úgy kellene, hogy a narancsszín (C-nél) és a világos kék (F-nél) a színekben egyenlő hatékony legyen; hogy a sárgaszín (D-nél) nyolczszor, a sárga-zöld (D-nél) körülbelül 10-szer és a zöld (E-nél) mintegy 3-szor hasson erősebben, mint a világos kék; de a viola csak mintegy 10-edrészt hatékonyságát bírja utóbbinak.

Mindeddig ugyan nem létezik eljárás, mely előbb mondotaknak tökéletesen megfelelne, de Eder- és Vogelnek, valamint Carey Lea-nak mégis sikerült különböző színanyagok hozzákeverése által az emulsió érzékenységét némely színek irányában emelni.

A fényképészet jelenleg tehát csak a Brom- és Chlor-ezüst fény iránti rendkívüli érzékenységén alapszik; ezekből először ugyanis egy subhaloid képződik,



mely később tartós megvilágításnál fémezüstté redukáltatik.

## II. Fejezet.

Minthogy a fény vegyi hatása legnagyobb gyakorlati alkalmazást a fényképészet terén talál, közelfekvő gondolat volt,



a fény vegyi hatására vonatkozó kísérleteimet szintén ez irányban végeztem.

Itt azon feltevésből indultam ki, hogy ha a fény egy fényérzékeny anyagot — pl. bromezüstemulsiót — egy bizonyos mértékben befolyásol, úgy ezen emulsióban oldott különböző anyagok a vegyszerkezet — az oldott anyag mennyisége és fény iránti érzékenysége szerint, a fény vegyi hatását ezen emulsióra nézve módosítani — vagy más szóval az emulsió érzékenységét emelni — illetve csökkenteni fogják. — Az így elért eredmények segítségével pedig biztosan lehet majd következtetui a fény vegyi hatására különböző anyagok irányában.

Ezen feltevésemet ily gyakorlati irányban végzett minden kísérleteim megerősítették; de mielőtt ezek, valamint a kivitel módzatainak részletes leírására térnék, nem mulaszthatom el Dr. Fabinyi Rudolf tanár úrnak e helyen is hálás köszönetem nyilvánítani, kinek bölcs tanácsai és szives utbaigazitásai feladatomban megoldását nagy mérvben megkönnyítették.

Első dolgom volt egyfelől T. Dunky fényképész urak szives segítségével a fényképezés terén gyakorlati jártasságot szerezni, másfelől egy oly emulsiót készíteni, mely célomnak teljesen megfeleljen. Az idevágó irodalomban több emulsió készítési mód van megemlítve, melyek közül a «savas főző módszert» választottam a bromezüst emulsió előállítására.

Az e módszerrel nyert emulsió közép-érzékenységű, és előállítására a következő anyagok szolgálnak:

A) 15 grm. Gelatin  
145 kcm. dest. víz

B) 5 grm. Bromammonium  
3 grm. Gelatin  
100 kcm. dest. víz.

C) 7,5 grm. Légenysavas  
ezüst  
60 kcm. dest. víz

D) 1 grm. Szénsavas ammon  
12 kcm. dest. víz.

B) oldathoz — egy dugóval ellátott főző üvegben való felmelegítés után — C) oldat töltetik és ezzel igen jól össze-  
rázatik; ekkor lecsapódik a bromezüst és a gelatinnal egyenmű emulsiót képez. Ezután hozzáadatik D) oldat, mely nagy mérvben hozzájárul az emulsió érzékenységének emeléséhez és az egész forrásban levő vízfürdőn, — többszörös összerázás mellett — 15 p.-ig főzetik, mely után ruhába csavarva az üveget,

az hideg vízben gyorsan  $30-35^{\circ}$  C-ra hűttetik le. Végül ezen emulsióhoz a felmelegített A) oldat adatik és erős összerázás után egy lapos mázos edénybe lesz töltendő, melyben az emulsió kihülésnél ruganyos világossárga színű kocsonyát képez.

Helyén lesz itt megjegyezni, hogy az érzékeny bromezüst emulsiót minden fénybehatástól meg kell óvni; én e czélból a vegytani intézet optikai szobáját — hol az emulsiót készítettem — teljesen besötétítve, egyik ablaktábla helyett sötét vörös üveget alkalmaztam, mi által — vörös fényben dolgozva — minden káros fátyol-képződést elkerültem.

Az emulsió miután megszilárdult, mintegy 6 óra mulva üveggéssel pár darabra vágva egy erős hálósövetbe helyeztetik, melynek nyílásai mintegy 4—5. mm. szélesek és ebből az emulsió víz alatt kisajtolatik. Az így nyert szilárd metéltszerű emulsió egy üveg-tölcsérré lágyan kifeszített sűrűbb hálósöveten vízvezeték alatt mintegy  $\frac{1}{2}$  óra hosszat lágy vízzel jól kimosatik, annyira, hogy a lefolyó vízben az ezüstnek még nyoma se legyen kimutatható. Erre a hálósövettel az emulsió körülfogotván, abból a víz gyenge nyomással kisajtolatik, és az egész emulsió a hálóval együtt száraz ruhadarabokra csavarva megszikkasztatik.

Az üveglemezeket — melyek az emulsió felvételére szolgálnak — használat előtt előbb savas, utóbb tiszta vízben gomosva, hegyi krétával tisztára megtakarítottam, és az emulsió ráöntése előtt száraz flannellel még egyszer letöröltem.

A megszikkadt emulsió fel lett olvasztva vízfürdőn és egy tiszta flannel darabon hengerüvegbe szűretett át. Ezután az üveglemezeket megmelegítettem és azokra felületük  $\frac{1}{3}$ -át elfedő emulsiót öntvén, himbálás és egy üvegbot segítségével azokat egyenletesen bevontam.

Bevonás után egy nivellirozott márványlapra helyeztem el a lemezeket, melyen az emulsió csakhamar megmeredt, és a lemezek megszárításával az eljárás be lett fejezve.

Ha az emulsiónak még nagyobb tisztaságot akarunk adni úgy Eder szerint czélszerű A) oldathoz 6 kcm. JK. oldatot is venni (i. r. JK. és 10. r. víz). Ha pedig az emulsió fátyolos volna, úgy ahhoz 1—2 csepp légeny-sav adandó.

Mivel nekem az oldott anyagok viszonyát az emulsióhoz ismernem kellett, meghatároztam az egy lemezre (12—16. cm.) szükséges emulsió mennyiségét és azt találtam, hogy k. é.-ben 10.474 grm-nak felel meg.

Az anyagokat ez alapon a 10.474 grm. emulsióban:

1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>:            1/2<sup>0</sup>/<sub>0</sub>;            1/4<sup>0</sup>/<sub>0</sub>;            1/8<sup>0</sup>/<sub>0</sub>;            1/16<sup>0</sup>/<sub>0</sub>;  
 0.1047 grm. 0.524 gram. 0.0262 grm. 0.0131 grm. 0.0065 grm.  
 mennyiségekben oldottam.

Minden egyes esetben ugyanazon tárgyat, egy 50 cm. átmérőjű és 16 féle szinből összeállított papirkorongot fényképeztem le.

A szines körccikkek következő rendben sorakoztak:

- |                   |                  |                    |
|-------------------|------------------|--------------------|
| 1. narancs-vörös, | 6. sötét-kék,    | 11. szürke,        |
| 2. olaj-zöld,     | 7. lila,         | 12. fekete,        |
| 3. sötét-zöld,    | 8. ibolya,       | 13. sötét-vörös,   |
| 4. világos-kék,   | 9. barna,        | 14. világos-vörös, |
| 5. égszin-kék,    | 10. fehér,       | 15. világos-sárga, |
|                   | 16. citromsárga. |                    |

Ily módon a különböző színű sugarak vegyi hatását is figyelemmel kísérhettem ugyanazon lemezen. Nagy figyelemmel voltam továbbá, hogy az észleléseket mindig egyenlő körülmények között hajtsam végre.

E célból mindig ugyanazon helyen, — délben és csakis derült napos időben fényképeztem; beállításnál a vetített korong átmérőjét a negatíven mindig egyenlőnek, 9 cm-nek vettem; az exponálási időt 4, illetve 10 mp.-nek választottam és előidézéshöz mindig egyenlő mennyiségű és friss előidézőt használtam.

Előidézéshöz az exponált lemezeket oxalsavas káli- és kén-savas vasélecs tömény oldatával (3:1) kezeltem mindaddig, míg az előidézett kép a lemezen áttetsző lett; ezután a lemezt vízzel lemostam és alkén-savas natrium oldatával (1. r. tömény-oldat és 2 r. víz) fixáltam, míg a változatlan bromezüst utolsó nyoma is feloldódott.

Ezután a negatív lemezeket igen jól kimostam és megszáritottam. Száradás után azokat vékony lakk réteggel vontam be, hogy a vékony gelatin réteg külbehatásoktól megóvassék.

A vas-oxalat előidéző hatásának elve egy kettős vegyület — oxalsavas vasoxydul és oxalsavas káli — képződésén alapszik.

Ez egy kettős só, melynek képlete:  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , és oldatban szinitőleg hat.

Az anyagokat észleléseimhez nagyobb részt az aromás vegyületek sorából választottam, és különös tekintettel voltam az isomer anyagokra, mint melyekkel ilyenmü párhuzamos vegyi

vizsgálat még nem végeztetett, legalább az irodalomban erre vonatkozó adatokat nem találtam.

Az anyagok, melyek emulsiós oldatára a fény vegyi hatását összesen 71 észlelésben megvizsgáltam a következők: Dihydroxybenzolok,  $C_6H_4(OH)_2$  közül, 1. Brenzcatechin (O). 2. Resorcin (m). és 3. Hydrochinon (p) Hydroxybenzoësavak:  $C_6H_4(OH)(COOH)$  közül: 4. Salicylsav (o) 5. Metaoxybenzoësav. 6. Paraoxybenzoësav; Phtalsavak  $C_6H_4(COOH)_2$  közül 7. Phtalsav (o) 8. Isophtalsavat (m) 9, 10,  $\alpha$  és  $\beta$  Naphtylamint  $C_{10}H_6(NH_2)_2$ ; 11. 12.  $\alpha$  és  $\beta$  Naphtolt  $C_{10}H_7(OH)$ ; a  $C_5H_6O_4$  összetételű savak

közül. 13 Citraconsavat  $\begin{array}{c} CH_3.C.CO_2H \\ || \\ CH.CO_2H \end{array}$  és 14. Itaconsavat  $\begin{array}{c} CH_2 = C - CO_2H \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{array}$ ;

és végül 15. 16 Orto- és Paranitrophenolokat:  $C_6H_4NO_2(OH)$ .

Az anyagok bevitele az emulsióba úgy történt, hogy miután a felolvasztott emulsiót megsűrtem és kimértem, hozzáadtam a pontosan lemért anyag oldatát egy pár csepp alkoholban, — és az így nyert oldatot öntöttem rá a lemezre. Ily kis mennyiségű alkohol az emulsiót nem befolyásolhatta, mivel az a száradásnál tökéletesen ellillant. Alkoholos oldatban csak a Terephtalsav bevitele nem sikerült.

A fény vegyi hatását ezen különböző isomer anyagokra a negatív képeken vizsgáltam, mint melyeken a fény vegyi hatása közvetlenül látható. A vasoxalat előidéző ugyanis azon helyeken hat legjobban az emulsióra, melyek a fénysugaraknak leginkább ki voltak téve. És mivel az előidéző hatása éppen az erős színtésben áll, a képek is azon helyeken lesznek legsötétebbek, melyeken a fény hatása is a legerősebb volt.

Ha a kész negatívot egy fehér papírra helyezzük, azon a fény vegyi hatásának változása szerint, élesen megkülönböztethető színárnyalatokat vehetünk észre.

Én ezen észlelések alapján a mellékelt I—IV. tábla szerint a vegyileg befolyásolt különböző anyagok fénygörbéit szerkesztettem meg, melyeknél a vízszintes vonalak a főt említett 16 különböző szint, a függvényesek pedig a negatív kép erőségének fokozatát jelzik. E táblákon a fény hatásának változása még élesebben feltűnik.

Megjegyzem továbbá, hogy az isomereket egy schemában tüntettem fel és ezekben az orto — illetve  $\alpha$  vegyületeket teljes vonallal, a meta — illetve  $\beta$  vegyületeket szaggatott és a para vegyületeket pontozott vonallal jelöltem.

A görbék ezen táblázatát vizsgálva az általam elért eredményeket röviden a következőkben vázolhatom:

1. Nemcsak a különböző — hanem az isomer vegyületek is különbözőképen befolyásoltatnak a fény által.

2. A tiszta emulsió szinérzékenységét csak a Resorin  $\frac{1}{16}$  %-os emulsiós oldata haladta meg; a többi anyagok érzékenysége többé-kevésbé messze elmarad, sőt egy esetben, az iso Phtalsav  $\frac{1}{4}$  %-os emulsiós oldatánál teljesen el is vész (II. tábla 9.)

3. Az emulsió érzékenysége egyenes arányban áll azon ép-négyszög területével, melyre a görbe kirajzolható; de minthogy egyik oldal mindig egyenlő 16-al, azt is mondhatni, hogy az emulsió érzékenysége egyenes arányban áll a görbe magasságával.

4. A különböző anyagok fény görbeinek hossza a % tartalommal fordítva arányos. E szabály alól csak a Methoxybenzoësav  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{16}$  %-os emulsiós oldatai képeznek kivételt, melyek a fény iránt már érzéketlenebbek, mint a 4 mp.-ig exponált  $1$ — $\frac{1}{4}$  %-os oldatai.

5. A két eredeti lemez összehasonlításából, másfelől az tűnik ki, hogy a görbe hossza az exponálási idővel egyenes arányban áll.

6. A mi a különböző színű fénysugarak vegyi hatását illeti, általában leghatékonyabbnak találtam a fehér fényt, azután a kéket és világos sárgát; hol a fény görbe kifejlődése erősebb ott leggyengébben tűnik fel a fekete, azután a barna, narancsvörös, világos zöld, sötét kék és citromsárga színű körzikk képe. A többi színek u. m. lila, ibolya, szürke és vörös színű körzikképekéinek erőssége a negatíven a különböző anyagok vegyi természete szerint változó.

7. A legjobban kifejlődött fény görbén tekintve a viszonyokat, a színek a vegyi befolyás érzékenysége szerint következőleg sorakoznak: fehér, vil. kék, vil. sárga, ég kék, vil. vörös, lila, szürke, ibolya, sötét vörös, sötét kék, zöld, (narancsvörös, olaj zöld, sárga), barna és fekete. Ha eltekintünk a fehér és az azzal kevert színektől, látjuk hogy vegyileg leghatékonyabbak a lila és ibolya színek.

8. A mi az isomerek egymás közti főbb eltéréseit illeti, azokat a következőkben jellemezhetem:  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{16}$  %-os Phtalsavknál — 10 mp.-ig exponálva — a görbék magasságai közti viszony a Phtalsav és iso Phtalsav között 10: 0; 11: 1; 12: 1. Naphtylamineknél e viszony az  $\alpha$  és  $\beta$  vegy között következő: 9: 9; 11: 12; 12: 13; Naphtoloknál az  $\alpha$  és  $\beta$  vegy között: 9:

10; 10: 11; 11: 12.  $C_5H_6O_4$  öszszetételű savaknál a Citracon és Itaconsavak között: 9: 10; 11: 10 és 13: 11; Nitrophenoloknál az o. és p. vegy közti viszony: 11: 4; 12: 5; 13. 7.

$1-1/4\%$ -os Dihydroxybenzoloknál 4 mp.-ig exponálva a görbe magasságai közti viszony az o. m. és p. vegyek között következő: 7: 9: 4; 8: 10: 6; 10. 11: 9; Hydroxybenzoësavaknál a viszony ugyan oly körülmények között az o. m. és p. vegyek között: 4: 9: 7; 6: 10: 10; 7: 11: 10.

Az  $1/4-1/16\%$ -os Dihydroxybenzoloknál 10 mp.-ig exponálva a görbe magasságai közti viszony az o. m. és p. vegyek között következő: 10: 12: 12; 11: 13: 13; 13: 14: 12; Hydroxybenzoësavaknál a viszony az o. m. és p. vegyek között ugyanily körülmények közt a következő: 7: 9: 10; 8: 5: 12; 9: 4: 13.

Láthatni ezen viszonyokból, hogy az isomer vegyületek emulsiós oldatai a fény által a legkülömbféléképen befolyásoltatnak, vagyis optikailag egymástól egészen eltérőleg viselkednek.

9. Felvételeket végeztem eredeti emulsiós lapokkal is, 10 mp.-ig exponálva, de azon külömbséggel, hogy az isomer anyagok alkoholos oldata egy alkalmas cuvette-ben a lencse elé lett helyezve. E czélból az oxybenzoësavakból  $1/20$  r. molekulasulyt = 6.9 grmot oldottam 100 kcm. alkoholban. Az oldatok csontszézen való átszűrés után is gyengén szinezettek voltak, még pd. a Salicylsav oldata vil. ibolya; a Paraxybenzoësav oldata vil. sárga és a Metoxybenzoësav oldata vil. narancs színű volt. Az így nyert görbék magasságai közti viszony az o. m. és p. helyzet szerint 11: 5: 13; ezt összehasonlítva a 10 mp.-ig exponált  $1/16\%$ -os oxybenzoësavas emulsió görbéinek viszonyával 9: 14: 13, azt látjuk, hogy annak két első tagja eltérő; de valószínűleg kell legyen oly töménységű alkoholos oldata is ezen isomer anyagoknak, melyek görbéinek viszonya, az anyagok egy bizonyos emulsiós oldatának viszonyával teljesen megegyezik.

Mint különös tüneményt kell megemlítenem, hogy a negativek előidézésénél két esetben fordult elő «solarisatió», vagyis hogy az üveg lemezen positiv kép tűnt fel, egyik eset a Hydrochinon  $1/2\%$ -os, — a másik a Metaoxybenzoësav  $1/4\%$ -os emulsiós oldatánál.

A negativ lemezek sok esetben szép vörös és zöld színekben fluoreskáltak, így a Hydroxybenzoësavaknál, Naphtylaminek és Naphtoloknál; ezen változások is valószínűleg a fény vegyi befolyásával a legszorosabb viszonyban vannak.

Teljesség kedvéért megemlítem itt még az eljárást positiv képek előállítására, mellyel szintén foglalkoztam. Itt az

isomerek közti különbségek már nem oly élesek mint a negatíveknél, mivel itt a negatívek átlátszósága, erőssége vagy lágy-sága is nagy szerepet játszik. A másolásra jelenleg az ugynevezett albuminos papírok szolgálnak, melyek sós gelatin finom rétegével vannak bevonva. Ezen papírok légenysavas ezüst 10%-os oldatában 3 p-ig fürösztetnek és azután megszárittatnak. Az ily módon kezelt papír a képződött Ag Cl folytán igen fényérzékeny. A papír ezután a másoló keretekben a negatív alá helyeztetvén ahhoz rugokkal erősen hozzá szorítottatik, és a napfény hatásának tétetik ki mindaddig, míg a legsötétebb helyek a megfelelő sötét színben tűnnek elé. A pozitív másolatok ezután lágy vízben jól kimosatnak és egy porcellán tálczában tömény borax oldatban aranychloriddal megfestetnek. Ez alkalommal a másolatok róka vörös színét szép ibolyaszín váltja fel. Ezen festett papír másolatok erre alkénessavas natrium oldatában (1:10) fixaltatnak, hogy a változatlan Ag Cl kioldasék. Végül lágy vízzel huzamosan igen jól kimosatnak és még nyirkos állapotban a karton papírra ráragasztatnak.

Az ezt követő satinozás — meleg aczélhengerek közt — a képeknek nagyobb simaságot és fényt kölcsönöz.

---

Értekezésem megírásánál a következő műveket használtam: Vegytani Lapok VI. k. 2-ik f. Dr. Fabinyi R.-tól; Ausführliches Handbuch der Photographie von Dr. Jósef Maria Eder 1. és 3-ik kötet; Chemisches Centralblatt. 1888.

Kolozsvárt, 1889 márczius hó.

---

### 39. Nyiredy Géza. Az olvadópont depressiójáról.

E századot méltán nevezik a haladás századának, mert akár a tudományt, akár az ipart vesszük figyelmesebb vizsgálat alá, mindenütt a haladást, tökéletesedést találjuk.

A tudományok közül egy sem tett oly óriási haladást a mult időkhöz képest, mint a természettudomány. — S a természettudományok közül is legnagyobb haladást mutat a chemia. A chemiában e században történtek a legfontosabb felfedezések. E század chemikusai megfeszített erővel igyekeztek, s igyekeznek arra, hogy mentől több természeti tüneményt oldjanak meg. E buzárlatok végrehajtásánál nem kimélnek munkát, fáradságot, áldozatot. S valóban a munka s fáradság meg is hozta

a maga gyümölcsét. Az iparban alkalmazást nyerő festő anyagok zöme. A gyógyászatban alkalmazásban levő leghatásosabb lázcsillapító szerek. Az alkaloidák synthesisse, a közel multban végzett buvárlatoknak köszöni létét. Ez új testek előállítása s azok szerkezetének tanulmányozása az elméleti Chemiára sem volt hatás nélkül, a mennyiben gondoskodni kellett oly módszerekről, a melyeknek segítségével ezen új testek szerkezetét, azoknak tömecs-súlyát lehessen meghatározni, hogy így szerkezetüket tudva, lehessen az előállítási módszereket módosítani, hogy mentől jutányosabban történhessék azok előállítása.

A tömecs-súlyok meghatározására ugyan már több módszer lett megállapítva; mint a gözsűrűség, fajmelegre alapított eljárások, melyek azonban nem minden esetben alkalmazhatók, részint mert nagy hőfoknál kell dolgoznunk, a melynél igen sok szerves test bomlást szenved, részint pedig a meghatározási eljárások körülményes és nehézkes voltánál fogva.

Ezen hiányokon vélt segíteni Raoult, midőn megalapítá azon nevezetes, könnyen és kényelmesen keresztül vihető tömecs-súly meghatározási módszerét, melyet ma szélteben használnak, a szerves vegyületek tömecs-súlyának meghatározására,

S minthogy e methodus szoros összefüggésben van az általam ismertetni szándékolt olvadópont depressiójára alapított tömecs-súly meghatározási eljárással, czélszerűnek látom a Raoult-féle módszert részletesen ismertetni.

Már a mult században ismeretes volt azon tény, hogy a víz alacsonyabb hőfoknál fagy meg, ha valamely só oldva tartalmaz, mint tiszta állapotban, sőt 1788-ban az angol Blagden kimutatta, hogy a fagyponthőfokának leszállása igen sok esetben a feloldott anyag mennyiségével arányos.

Azóta több bűvár, mint Despretz, Leon, Dufour, Rudorff<sup>1)</sup> s nem rég de Coppett<sup>2)</sup> a telített só oldatok megfagyására és legnagyobb sűrűségök hőmérsékére vonatkozó tanulmányaikban Blagden törvényét megerősítették, Rudorff a Blagden-féle törvény bizonyos anomaliáit is megmagyarázta azon fölvetéssel, hogy a vízben feloldott sók közül némelyek anhydrid, mások ismét hidrat alakjában vannak jelen. Ha az utóbbiak hidrat vizét a só integraló részének tekintjük, akkor a megfagyás hőfokának általa előidézett leszállítását, tényleg igen közel arányosnak találjuk a feloldott sónak a mennyiségével.

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. CXIV. 63.; CXVI. 55.; CXLV. 599.

<sup>2)</sup> Ann. phys. chim. [4] XXIII. 366 XXV. 502. XXXI. 98.



Ugyanezen következtetésekre jött de Coppet is, csak hogy szerinte bizonyos esetekben az anomália megmagyarázására szükséges azt is felvenni, hogy a hidratos só a vizes oldatban részleg disszociált állapotban van, az az hogy részben mint anhydrid, részben pedig mint hidrat foglaltatik a vízben.

Blagden törvénye alól tényleg csak is az ilyen sók képeznek kivételt, ellenben a vízment sókra és az állandó hidratos sókra nézve szigorúan érvényes.

E törvény következképpen módot nyújt a bomlékony hidrátok disszociációjának tanulmányozására.

Ha e törvényből kiindulva meghatározzuk a fagypont leszállítását oly vizes oldatokban, melyekben az illető sók tömecsúlyaik arányában tartalmaztatnak, azt találjuk, miképpen erre de Coppet tett figyelmessé — hogy az analog összetételű sók az oldat megfagyását egyenlő mérvben késleltetik.

A fagypont leszállításának tüneménye, miként látható, már több buvárt foglalkoztatott, a nélkül azonban, hogy az általuk végzett buvárlatok, a mint az speciális természetüknél fogva másként nem is lehetett, általános törvényhez vezettek volna.

F. M. Raoult, grenoblei tanár 1880-ban újból fölvetette e vizsgálatok fonalát, s mindkét irányban igyekszik kitölteni a hézagot. Raoult <sup>3)</sup> buvárlatait a francia akadémiának nyújtotta be. A francia akadémia kellő figyelemre méltatta azokat, s Cahours Berthelot és Debray személyében bizottságot küldött ki, benyújtott értekezésének megvizsgálására és jelentés tételre. Az akadémiában 1883. október 15-én felolvasott jelentés igen elismerőleg szól Raoult buvárlatairól, s eredményeit nagyfontosságúnak nyilvánította.

Raoult először a legkülönbözőbb szerves anyagok vizes oldatait tanulmányozta; s azon következtetéseket vonta, hogy a Blagden által az ásványsókra fölállított törvény alkalmazható a szerves anyagok híg oldataira is.

Raoult vizen kívül oldószerül még a következő folyadékokat használta :

Benzol megszilárdulásának hőfoka	+	4.96°
Nitrobenzol . . . . .	»	+ 5.28°
Aethyléndibromid . . . . .	»	+ 7.92°
Hangyasav . . . . .	»	+ 8.52°
Eczetsav . . . . .	»	+ 16.75°

<sup>3)</sup> F. M. Raoult, Comptes rendus XCV. p. 1030. és Vegytani Lapok 1884. II. kötet 22. lap.

Ő minden esetben hig oldatokkal dolgozott Ily módon ki-  
zárta az oldat túltelítettségéből esetleg származható hibákat.

A hőmérő, melylyel a fagyponot határozta, röviddel előbb  
mindig a megfagyasztott, tiszta oldószerbe lett állítva és erre  
az illető megvizsgálandó oldatba; a tiszta oldószer és az oldat  
fagypontja között nagyobb különbség 2<sup>o</sup>.nál ugyan nem volt,  
azonban miután a hőmérsék különbséget közel  $\frac{1}{200}$  ad foknyira  
meg lehetett határozni eléggé megbízható eredményeknek kelle  
előállania.

Raoult a fent említett oldószerekkel végzett buvárlatai alatt  
a következő törvényekhez jutott.

Minden szilárd, cseppfolyó vagy légnemű test, midőn meg-  
határozott vegyi jellemű folyadékban feloldatik, annak fagypon-  
tját leszállítja, s a fagypon depressiója a feloldott anyag meny-  
nyiségével egyenesen, az oldószer mennyiségével pedig fordítva  
arányos. Miután a depressió a feloldott anyag mennyiségével  
egyenesen, az oldószer mennyiségével pedig fordítva arányos, ha  
p grm. anyag  $f$  gr. oldószerben  $d$  depressiót idéz elő, az 1 gr.  
anyag által 100 gr. oldószerben előidézett  $D$  depressiót illetve áll:

$$D: \frac{1}{100} = d \div \frac{p}{f} \quad \text{s ebből}$$

$$D = \frac{\frac{d}{100}}{\frac{p}{f}} = \frac{df}{100} \quad 1,$$

Ha a  $D$  értékét, melyet Raoult depressió coeficiensnek ne-  
vez, megszorozzuk az illető anyag molecula súlyával.  $M$ -mel  
kapjuk a molecula-depressiót

$$T, D \times M = T \quad 2.$$

A depressió coeficiense  $D$ , és így a molecula depressió  $T$   
értéke is minden testre nézve különböző oldószerekben külön-  
böző, hanem az utóbbi, a molecula depressió, miként Raoult  
constatálta, ugyanazon oldószer mellett, a testek számos fajára  
nézve mindamellettt ugyanazon értékkel bir, vagy legalább csak  
szűk határok között ingadozik. Így közéértékben

a 0 <sup>o</sup> -nál	megszilárduló	Viznél	$T = 19,$
a 4.96 <sup>o</sup>	»	Benzolnál	$= 49,$
a 16.75	»	Eczetsavnál	$= 39.$

A vizes és benzolos oldatoknál már több eltérés észleltetett; így nevezetesen a benzolos oldatokban az Alkohokok, Savak, Phenolok nem idéznek elő normális molecula-depressiót 49-et, hanem ezeknél a T. középértéke 25.<sup>4)</sup>

Ecetsavas oldatok mellett eddig ily eltérések nem észleltettek. Kitünt, hogy a depressió nagysága itt a feloldott anyag mennyiségével, a legszabályosabban emelkedik, már a legcsekélyebb mennyiségtől kezdve, míg a vizes és benzolos oldatokban még a szabálytól el nem térő anyagok mellett is normális értékeket csak úgy lehet kapni, ha jelentékeny mennyiségű anyaggal dolgozunk, a mikor az észlelt depressió már legalább 0.5° C-ot tesz ki.

Raoult az oldatok megszilárdulására vonatkozólag a vázoltnál még általánosabb törvényszerűségeket is talált.

Ha ugyanis lehető számos anyagra és oldószerre nézve a kísérletileg megállapított depressiókból, a depressiók azon értékeit számítjuk ki, melyeket az illető anyagok 1 moleculája 100 molecula oldószerben előidéz, azt találjuk, hogy ezen értékek daczára annak, hogy a molecula-depressió minden oldószer mellett más és más, mégis igen közel egyenlők 0.59—0.65° között ingadoznak s középértékük 0.63°C.

Legyen az 1 gramm anyag által valamely oldószer 100 gr.-jában előidézett depressió D, 1 molecula súly (M) által azon oldószer 100 moleculájában (100M<sub>1</sub>)-ben előidézett pedig T,

$$D: \frac{1}{100} = T_1: \frac{M}{100M_1} \quad \text{s innen}$$

$$T_1 = \frac{\frac{DM}{100M_1}}{\frac{1}{100}} = \frac{M}{M_1} \quad D:$$

s D értékét helyettesítve a 2 egyenletből  $D = \frac{T}{M}$

$$T_1 = \frac{M}{M_1} \times \frac{T}{M} = \frac{T}{M_1} \quad 3.$$

Ezen egyenletből annyi levonható, hogy a T<sub>1</sub> addig állandó, a míg T állandó marad. A mint azonban a tapasztalás

<sup>4)</sup> K. Auwers. Berichte d. deut. chem. Gesel. 1888. évf. p. 707.

mutatja, daczára annak, hogy a  $T$  értéke egy mediumtól a másikhoz és pedig igen jelentékenyen változik, a  $T_1$  értéke még is közel állandó marad. Ha tehát a  $T$  értékét különböző oldószerekre nézve  $t_1 t_2 t_3$ -mal jelöljük meg és  $m_1 m_2 m_3$ -mal az illető oldószer moleculasúlyát; a legtöbb oldószerre nézve érvényes e kifejezés

$$\frac{t_1}{m_1} = \frac{t_2}{m_2} = \frac{t_3}{m_3} = \dots T_1 \text{ constans} \quad 4.$$

vagy is:

Ha bármely anyag 1 moleculája, bármely oldószer 100 moleculájában oldatik föl, ez utóbbinak megszilárdulási pontját egyenlő értékkel szállítja le. Ezen érték  $0.63^\circ C$ . Ez a Raoult által «Loi général de la congélation»-nak nevezett tétel.

Az eként fogalmazott törvény azonban valamennyi oldószerre nézve, mint említettük nem szigoruan érvényes: így nevezetesen a vízre akkor áll, ha azon hypohtésissel megtoldjuk, hogy a víz physikai moleculája a fagypont körül, három egyszerű víz moleculából áll.<sup>5)</sup>

Egyéb oldószerek jelentékeny számára azonban módosítás nélkül talál.

A molecula súlyok megközelítő értékeinek meghatározására szolgál a második egyenlet, melyből

$$M = \frac{T}{D}$$

azaz a moleculasúlyt kapjuk, ha a választott oldószerre vonatkozó molecula-depressiót elosztjuk az oldószer 100 grmjában föloldott 1 gr. anyag által előidézett depressióval.

A kísérletek végrehajtásánál nem szükséges, hogy éppen 1 gr. anyagot oldjunk fel 100 gr. oldószerben, sőt a legtöbb-ször előnyösebb, hogy kellő nagy depressiót nyerjünk, 1 gr.-nál jóval többet feloldani. Az észlelt depressiót aztán 1 gr.-ra vonatkozólag számítjuk át.

Megjegyezhető, hogy Raoult meghatározván mintegy 150 szerves anyag tömeccsúlyát, csak két esetben jutott a használatban levő képletekkel ellenkező eredményekhez t. i. a Jodoform és Morphinnál, hol a tömeccsúlyt kétszer akkorának találta, mint azt általában használják.

<sup>5)</sup> Vegytani Lapok II. 21—27.

Raoult módszerének alkalmazásánál első kellék, hogy az oldószer és az oldott anyag között semmi vegyi hatás ne létezzék, kivételt képeznek ez alól azon esetek, midőn a hatásba lépő anyagok hydrát képző testek, mely esetekben tekintetbe veendő az oldó anyag mennyisége. Nem kevésbé fontos továbbá az oldat megfelelő töménysége.

Oldószerül legelőnyösebben használható az eczetsav, benzol és még a víz, utóbbi csak bizonyos megszorításokkal.

A vizet csak akkor szabad használni, ha a meghatározandó anyaggal analog összetételű és biztosan ismert moleculasúlyu anyagok segélyével, az ezen esetekre érvényes moleculadepressiót állapítottuk előbb meg.

Benzolnak mint oldószernek alkalmazásánál a megszilárdulási pont szabályszerű leszállítása csakis akkor lép előtérbe, ha legalább  $0.5^{\circ}$ -ot tesz ki. És daczára, hogy a Benzol Raoult módszerénél mint oldószer jó eredménynyel használható sok esetben, egy hátránya még is az, hogy alkoholok, savak és phenolokra vonatkozólag nem szolgáltat eléggé megbízható eredményeket.

Innen az is következik, hogy a fent említett körülmény a bizonytalanság érezhetőségét azon vizsgálatokra is átviszi, midőn oly anyagokról van szó, melyek a fenti csoporthoz közel állanak.

Sokkal előnyösebb oldószer a jégeczet.

Először is magas szilárdulási pontjánál fogva, oly hőmérséknel is dolgozhatunk mely a közepes szobai hőmérséktől keveset, vagy éppen nem tér el.

Raoult kísérleteiből úgy látszik, hogy a jégeczet kivétel nélkül minden szerves anyagnál alkalmazható, előre bocsátva, hogy azok abban kellőleg oldhatók, és vegyileg az által még nem támadtatnak.

Raoult minden anyagra nézve, melyet így eczetsavra megvizsgált, a tömecs leszállítási értékét közel  $39$ -nek találta, úgy, hogy ezen oldószer a Raoult-féle törvénynek teljesen alá van vetve.

A használt Eczetsavnak nem kell teljesen vízmentesnek lenni, csak azon esetben, ha az oldandó anyag a víz által elbontatnék.

A mi pedig különös gyakorlati pontosságot kölcsönöz ezen oldószernek az, hogy  $0.5^{\circ}\text{C}$ -nál kisebb depressiót előidéző anyaggal is pontos eredményeket ad.

Mindezekből következik, hogy a tömecsúly meghatározásoknál, mint oldószer a jégeczet alkalmazható legelőnyösebben.

A mi az eredmények helyességét illeti, ezt két körülmény befolyásolja; először a Raoult törvénynek szigorú alkalmazhatósága, másadszor a pontosság azon mértéke, melylyel az oldatok megszilárdulási pontja meghatározható.

Raoult meghatározásainál oly hőmérőt használt, mely  $\frac{1}{50}$ -ed fokokra volt osztva és a melyen egy fok 30 cm. hosszú volt. Egy ily költséges eszköz azonban a gyakorlatban teljesen nélkülözhető, mivel itt nem a molecula depressiót kell abszolút pontossággal meghatározni, hanem a már ismert T érték segítségével a tömegsúlyhoz csak közelítő értéket.

A fentebb ismertetett törvényeket a kolozsvári m. kir. egyetemi vegytani intézetben is sikeresen alkalmazták.

Ugyanis a múlt évben dr. Nyiredy Jenő és Frank-Kiss István urak több meghatározást tettek e törvények segítségével, meghatározván a dr. Fabinyi Rudolf nagyrabecsült tanárom és dr. Gáspár János volt egyetemi tanársegéd ur által felfedezett Asaron származékok tömegsúlyát. Az elért eredmények a «Vegytani Lapok» VI. kötetének első füzetében lettek közzétéve. Eppen e munkálatok adták Fabinyi tanár urnak azt az eszmét, hogy vajjon a szilárd testek olvadó pontjánál nem forog-e fenn oly szabályosság, mint az oldatok megszilárdulásánál, mert ha itt szabályosság forogna fenn, akkor ellenne érve azon cél, hogy a tömegsúly meghatározás minimális anyagmennyiségekkel is eszközölhető volna, a mi a Raoult-féle módszerekkel nem érhető el, a mint az kísérleteiből is kitűnik, a mi pedig nem küzönös dolog, mivel gyakran igen kevés anyag áll rendelkezésünkre.

Ismert tény ugyanis, hogy a vegyületeket jellemző olvadó-pont csak akkor észlelhető, ha a vegyületek tiszták, egyneműek, míg tisztátalan állapotban ha azok egyéb anyagból is tartalmaznak még valamit, olvadópontjuk mindig lejjebb fekszik a normálisnál. Valamely szénvegyület tisztaságának, egyneműségének kritériumául tartjuk egyebek mellett azon tényt, hogy különböző oldószerekből ismételt kristályosítása olvadópontját nem változtatja meg.

Dr. Fabinyi nagyra becsült tanárom közölte velem eszméjét, s megbizott, hogy tennék kísérleteket arra nézve, hogy van-e valami szabályosság a még valami idegen anyagot tartalmazó szénvegy olvadópontjának depressiója és a hozzá kevert anyag természete vagy mennyisége között, vagy más szavakkal, hogy mennyire befolyásolja valamely szénvegy olvadópontját más, kis

mennyiségben hozzákevert anyag, természete és menynyisége szerint.

Örömmel ragadtam meg az alkalmat, s azonnal hozzá is fogtam a kísérletezéshez, melyeknek keresztül vitelénél sem nélkülöztem dr. Fabinyi tanár úr szives tanácsait és utbaigazításait, a melyekért e helyen is fogadja legőszintébb köszönetemet és hálámat.

Kísérleteimnél alapanyagul, a melynek az olvadó pontjában keletkező depressió legyen észlelendő, az indiferens Naphtalin szolgált.

Először az olvadópontokat a közönségesen használatban levő módszer segélyével határoztam meg, hajszál csővekben. E meghatározásokat úgy eszközöltem, hogy egy vízfürdőbe mélyesztett  $\frac{1}{10}$ -ed fokokra osztott Geissler-féle hőmérőre két oldalt két hajszálcsövet erősítettem. Az egyik tartalmazta a tiszta Naphtalint, a másik azon test keverékét naphtalinnal, melynek depressióját meg akartam határozni. 1 gr. Naphtalinhoz 0.01 gr. más anyagot kevertem, továbbá 0.02 gr. és 0.03 gr.-ot; s azt mozsárba lehetőleg bensőleg elkevertem, s úgy töltöttem meg a hajszál-csövet azzal. Minden ilyen keverékkel más és más hajszálcsőben 6 egész 10 észlelést tettem. Azon elővigyázattal, hogy minden ilyen meghatározással egyidejűleg a tiszta Naphtalin olvadópontját is meghatároztam.

Ezen eljárással nyert eredmények középértékben 85.6<sup>6)</sup> molecula-depressiót adnak a Naphtalinra, mint alapanyagra. Egy oly depressiót, a mely a Raoult által megállapított megszilárdulási depressióhoz 82-hez meglehetősen közel fekszik.

Hasonló kísérleteket tettem úgy, hogy az anyagokat tömeviszony szerint kevertem. 100 molecula Naphtalint elegyítettem bensőleg a különböző szénvegyületeknek először 1 moleculájával, azután 2 és 3 moleculájával és meghatároztam a szokott eljárással az egyes keverékek olvadópontját. Első esetben kaptam 0.700—0.766 depressiót; középértékben 0.725, 2 moleculával 1.366—1.450 középértékben 1.400, tehát az egy molecula-depressiónak éppen kétszeresét. E kísérleteket velem egyidejűleg végezte Ruzicska Béla úr is. A kísérletekhez tényleg  $\frac{1}{100}$  tömeviszony 1.28 gr. Naphtalinra a hozzá kevert anyagokból  $\frac{1}{10000}$   $\frac{2}{10000}$  és  $\frac{3}{10000}$  moleculasúlynak megfelelő mennyiséget mértem le.

E meghatározási eljárással daczára a vele járó s elkerül-

<sup>6)</sup> Vegytani Lapok VI. 2. füzet 53. l.

hetetlen kísérleti hibáknak, az értékek elég közel esnek a Raoult által nyert eredményekhez, mégis kívánatos volt a meghatározási eljárás tökéletesítése.

Hogy a legnagyobb hibák kikerültesse, szükséges volt mindenekelőtt nagyobb anyagmennyiséggel dolgozni, továbbá, hogy az anyag megolvasztása olyan térben történjék, a hol a hőmérsék lehetőleg szabályozható legyen, a mit el is értem az alább ismertetett készülék segítségével.

A készülék, <sup>7)</sup> melyben kísérleteimet végrehajtottam, állott két kerek, egymásba illő légfürdőből, a külső és belső edény közé az alzatra homok és erre egy vaspléh lemez volt téve. A légfürdő hátsó és melső oldalán üveglablakok voltak, úgy, hogy az egész készüléken átláthattam. A belső edény fedele közepén egy kör alakú nyílás volt, a melybe egy dugó segítségével egy széles, vékony falu kémcső volt beerősítve, a melybe a kísérlethez használt anyag volt téve. A cső megtöltésére egyik esetben  $\frac{1}{10}$  moleculasúly = 12.8 gr. Naphtalint és  $\frac{1}{1000}$   $\frac{2}{1000}$  és  $\frac{3}{1000}$  gr. moleculasúlynak megfelelő mennyiséget használtam azon anyagból, melynek molecula-depressióját meghatározni akartam. Egy más kísérlet-sorozatban 12 gr. Naphtalint kevertem meg a kérdéses anyagból 0.12 gr.-mal. A hőmérsék megítélésére egy normal  $\frac{1}{10}$  fokokra osztott Geissler-féle hőmérő szolgált, a mely dugó segítségével úgy volt az anyagot tartalmazó kémcsőbe beillesztve, hogy nemcsak a hőmérő higanytartója, hanem még azon felül legalább is 1—2 cm. magas része a hőmérőnek az anyagba volt. A hőmérőt tartalmazó dugóba ezen kívül egy alól meggörbített üvegpálcza volt illesztve, mely az anyag folytonos kavarása szolgált. A belső edénybe még bele volt illesztve egy hőmérő, hogy tájékozást nyerhessek a kémcsövet körülvevő légréteg hőmérsékéről.

A légfürdő egy szabályozható Bunsen-féle lámpával melegítettett. A hőmérő állása pedig nagyító üveg segítségével észleltetett, mely könnyebb kezelhetés okáért egy a fürdőhöz erősített álványra lett erősítve.

A kísérlet folyama alatt a láng úgy szabályoztatott, hogy az anyag olvadása alatt a külső hőmérő ne jelezzen 15 hőfoknál nagyobb hőt, az anyag olvadópontja felett. A belső hőmérő egyenletesen emelkedett a keverék olvadópontjáig, a hol szorgalmas kavarással mellett 2—3 perczig állandó hőfokot mutatott, ez idő eltelte után a hőmérő ismét gyorsabban emelkedett. Ha kísérlet közben az anyagot nem kavarájuk, akkor a hőmérő

<sup>7)</sup> Lásd ábra.



még abban az esetben is nagyobb hőfokot mutat a valódi olvadáspontnál, ha az anyagnak mintegy fele van megolvadva. Ha ilyenkor a félig megolvadt anyagot megkavarjuk, akkor a hőmérő leszáll, még pedig rohamosan az olvadápontra.

Az ily úton végrehajtott kísérleti eredményeket a következő táblázatokban állítottam össze.

I.

100 Molecula Naphtalin keverve 1 Molecula más szénvegyülettel.

A Naphtalinnal kevert test neve, olvadáspontja, képlete és tömegsúlya	12.8 gr. Naphtalinnal kevert anyag mennyisége grban	A tiszta Naphtalin olvadáspontja	A keverék olvadáspontja	Különbség az olvadáspontok között	Különbségek középértéke
<p>Piperonál</p> $C_6H_3 \begin{cases} COH & 1. \\ O > CH_2 & 3. \\ O & 4. \end{cases} op.$ <p>150° 37°</p>	0.150	79.60	78.95° 78.95°	0.65° 0.65°	} 0.63°
<p>O. Nitrophenol</p> $C_6H_4 \begin{cases} OH & 1. \\ NO_2 & 2. \end{cases}$ <p>139° 45°</p>	0.139	»	79.00° 79.00	0.60° 0.60°	
<p>Diphenylamin</p> $(C_6H_5)_2 NH$ <p>169° 54°</p>	0.169	»	78.95° 78.95	0.66° 0.65°	
<p>Asaron</p> $C_6H_2 \begin{cases} OCH_3 & 1. \\ OCH_3 & 2. \\ OCH_3 & 4. \\ C_3H_5 & 5. \end{cases}$ <p>208° 61°</p>	0.208	»	78.95° 78.95°	0.65° 0.65°	
<p>Azobenzol</p> $\begin{matrix} C_6H_6 & N \\ &    \\ C_6H_5 & N \end{matrix}$ <p>192° 66.5°</p>	0.192	»	79.00 79.00	0.60 0.60	

A Naphtalinnal kevert test neve, olvadó-pontja, képlete és tömeccsúlya	12.8 gr. Naphtalinnal kevert anyag mennyisége gr.-ban	A tiszta Naphtalin olvadó-pontja	A keverék olvadó-pontja	Különbőség az olvadó-pontok között	Különbőségek közép-értéke
m. Dinitrobenzol $C_6H_4 \begin{cases} NO_2 & 1. \\ NO_2 & 3. \end{cases}$ 168 <span style="float: right;">90°</span>	0.210	79.60	79.00 79.00	0.60 0.60	0.634
Phenantren $C_{14}H_{10}$ 178 <span style="float: right;">100°</span>	0.178	»	78.95° 78.95°	0.65 0.65	
O. Dinitrophenol $C_6H_3 \begin{cases} OH & 1. \\ NO_2 & 2. \\ NO_2 & 4. \end{cases}$ 184 <span style="float: right;">114°</span>	0.184	»	79.00 79.00	0.60 0.60	
Trinitrophenol $C_6H_2 \begin{cases} OH & 1. \\ NO_2 & 2. \\ NO_2 & 4. \\ NO_2 & 6. \end{cases}$ 229 <span style="float: right;">122.5°</span>	0.229	»	79.00 79.00	0.60 0.60	
Benzoin $CH(OH)C_6H_5$ $ $ $CO.C_6H_5$ 212 <span style="float: right;">133—134°</span>	0.212	»	78.95 78.95	0.65 0.65	
Antrachinon $C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > C_6H_4$ 208 <span style="float: right;">273°</span>	0.208	»	79.00 79.00	0.60 0.60	
Benzil $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$ 210 <span style="float: right;">90°</span>	0.210	79.90 <sup>s)</sup>	79.25° 79.25°	0.65 0.65	
Hydrazobenzol $C_6H_5NH-NH.C_6H_5$ 184 <span style="float: right;">136°</span>	0.184	»	79.25 79.25	0.65 0.65	

<sup>s)</sup> Új minőségű Naphtalin.

A Naphtalinnal kevert test neve, olvadópontja, képlete és tömeccsúlya	12.8 gr. Naphtalinnal kevert anyag mennyisége gr.-ban	A tiszta Naphtalin olvadópontja	A keverék olvadópontja	Különbség az olvadópontok között	Különbségek középértéke
<p align="center">Vanillin</p> $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{OH} & 4. \\ \text{OCH}_3 & 3. \\ \text{COH} & 1. \end{cases}$ <p>152 <span style="float:right">80 - 81°</span></p>	0.152	79.90	79.25 79.25	0.65 0.65	
<p align="center">Cumarin</p> $\text{I. 2. C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{O} \text{---} \text{CO} \\ \text{CH}=\text{CH} \end{cases}$ <p>146 <span style="float:right">64°</span></p>	0.146	»	79.25 79.25	0.65 0.65	
<p align="center">p. Nitrophenol</p> $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{OH} & 1. \\ \text{NO}_2 & 4. \end{cases}$ <p>139</p>	0.139	»	79.25 79.25	0.65 0.65	
<p align="center">Amidodinitrophenol</p> $\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{OH}$ <p>199 <span style="float:right">165°</span></p>	0.199	»	79.25 79.25	0.65 0.65	0.634
<p align="center">Trimethoxybenzáldehyd.</p> $\text{C}_6\text{H}_2 \begin{cases} (\text{OCH}_3)_3 & 1. \\ \text{COH} & 2. \\ & 4. \\ & 5. \end{cases}$ <p>196 <span style="float:right">117°</span></p>	0.196	»	79.25 79.25	0.65 0.65	
<p align="center">Acetanilid</p> $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ <p>135 <span style="float:right">112°</span></p>	0.135	»	79.25	0.65	
<p align="center">Azoxybenzol</p> $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \end{matrix} \begin{matrix} / \\ \backslash \end{matrix} \text{O}$ <p>198 <span style="float:right">36°</span></p>	0.198	»	79.25	0.65	

II.

100 Molecula Naphtalin keverce 2 Molecula más szénvegyülettel.

A Naphtalinnal kevert test neve, olvadáspontja, és tömegcsúlya		12.8 gr. Naphtalinnal kevert anyag mennyisége gr.-ban	A tiszta Naphtalin olvadáspontja	A keverék olvadáspontja	Különbség az olvadáspontok között	Különbségek középértéke
150	Piperonal 37°	0.300	79.90	78.65 78.65	1.25 1.25	1.240.
139	O, Nitrophenol 45°	0.278	»	78.65 78.65	1.25 1.15	
169	Diphenylamin 54°	0.338	»	78.60 78.70	1.30 1.30	
298	Asaron 61°	0.416	»	78.60 78.60	1.30 1.30	
192	Azobenzol 66.5°	0.384	»	78.70 78.70	1.20 1.20	
168	m. Dinitrobenzol 90°	0.336	»	78.65 78.65	1.25 1.25	
178	Phenanthrén 100°	0.356	»	78.65 78.65	1.25 1.25	
184	O. Dinitrophenol 114°	0.368	»	78.70 78.70	1.20 1.20	
229	Trinitrophenol 222.5°	0.458	»	78.7 78.7	1.20 1.20	
212	Benzoin 133—134°	0.424	»	78.70 78.70	1.20 1.20	
210	Benzil 90°	0.420	»	78.65 78.65	1.25 1.25	
184	Hydrazobenzol 131°	0.868	»	78.65 78.65	1.25 1.25	

A Naphtalinnal kevert test neve, olvadópontja és tömezsúlya		12.8 gr. Naphtalinnal kevert anyag mennyisége gr.-ban	A tiszta Naphtalin olvadó-pontja	A keverék olvadó-pontja	Különbőség az olvadópon-tok között	Különbőségek közép-értéke
152	Vanillin 80—81°	0.304	79.90	78.65 78.65	1.25 1.25	} 1.240.
146	Cumarin 64°	0.292	»	78.65 78.65	1.25 1.25	
139	p, Nitrophenol	0.278	»	78.65 78.65	1.25 1.25	
199	Amidódinitrophenol 165°	0.398	»	78.65 78.65	1.25 1.25	
196	Trimethoxybenzaldehyd 117°	0.392	»	78.65 78.65	1.25 1.25	
135	Acetanilid 112°	0.270	»	78.75 78.75	1.15 1.15	

III.

100 Molecula Naphtalin keverve 3 Molecula más szénvegyülettel.

150	Piperonál 37°	0.450	79.90	78.05	1.85	} 1.875.
139	O Nitrophenol 4	0.417	»	77.95	1.95°	
169	Diphenylamin 54°	0.507	»	78.10 78.00	1.80 1.90	
208	Asaron 61°	0.624	»	78.00 77.95	1.90 1.95	
192	Azobenzol 66.5°	0.576	»	77.85 77.85	2.05 2.05	
168	m. Dinitrobenzol 90°	0.504	»	77.95 77.95	1.95 1.95	

A Naphtalinnal kevert test neve, olvadópontja és tömegcsúlya		12.8 gr. Naphtalinnal kevert anyag mennyisége gr.-ban	A tiszta Naphtalin olvadó-pontja	A keverék olvadó-pontja	Különbőség az olvadópontok között	Különbőségek közép-értéke
178	Phenanthrén 100°	0.534	79.90°	77.95	1.95	} 1.875.
184	o Dinitrophenol 114.0°	0.552	»	77.95	1.95	
229	Trinitrophenol 122.5	0.636	»	78.05 78.05	1.95 1.85	
210	Benzil 90°	0.630	»	78.15 78.05	1.75 1.85	
199	Amidodinitrophenol 165°	0.597	»	78.05 78.05	1.85 1.85	
196	Trimethoxybenzaldehyd 117°	0.507	»	78.15 78.05	1.75 1.85	
184	Hydrazobenzol 131	0.552	»	78.05 78.05	1.85 1.85	
152	Vanillin 80—81°	0.456	»	78.05 78.15	1.85 1.75	
146	Cumarin 64°	0.438	»	78.05 78.15	1.85 1.75	
139	p. Nitrophenol	0.417	»	78.05 78.05	1.85 1.85	
212	Benzoin 133—134°	0.636	»	78.10 78.00	1.80 1.90	

IV.

100 Molecula Naphtalin keverve 1 Molecula szerves savval.

164	Cuminsav C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> { CO <sub>2</sub> H I. { CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4. 116—117°	0.164	79.60	79.30 79.30	0.30 0.30	} 0.336.
-----	--	-------	-------	----------------	--------------	----------

A Naphtalinnal kevert test neve, olvadópontja, képlete és tömeccsúlya		12 8 gr. Naphtalinnal kevert anyag mennyisége gr.-ban	A tiszta Naphtalin olvadó-pontja	A keverék olvadó-pontja	Különbőség az olvadópon-tok között	Különbőségek közép-értéke
122	Benzoesav $C_6H_5COOH$ 121°	0.122	79.60	79.30 79.25	0.30 0.35	} 0.336.
148	Fahéjsav $C_6H_5CH=CHCOOH$ 133°	0.148	»	79.25 79.25	0.35 0.35	
138	Salicylsav $C_6H_4 \begin{cases} OH & 1. \\ COOH & 2. \end{cases}$ 155—156°	0.138	»	79.30 79.30	0.30 0.30	
152	Anissav $C_6H_4 \begin{cases} COOH & 1. \\ OCH_3 & 4. \end{cases}$ 175°	0.152	»	79.30 79.25	0.30 0.35	
150	Hydrofahéjsav $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ 47°	0.150	79.90	79.50 79.50	9.40 0.40	
136	Phenyleczetsav $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH$ 76.5°	0.136	»	79.55 79.55	0.35 0.35	
136	Toluylsav $C_6H_4 \begin{cases} CH_3 & 1. \\ COOH & 2. \end{cases}$ 102°	0.136	»	79.55 79.55	0.35 0.35	

**V.**

*100 Molecula Naphtalin keverve 2 Molecula szerves sával.*

164	Cuminsav 116—117°	0.328	79.60	79.00 79.00	0.60 0.60	} 0.625.
112	Benzoesav 121°	0.244	»	78.95 78.95	0.65 0.65	

A Naphtalinnal kevert test neve, olvadópontja és tömegssúlya		12.8 gr. Naphtalinnal kevert anyag mennyisége gr.-ban	A tiszta Naphtalin olvadó-pontja	A keverék olvadó-pontja	Különbség az olvadópon-tok között	Különbségek közép-értéke
148	Fahéjsav 133°	0.296	79.60	78.95 78.95	0.65 0.65	} 0.625.
138	Salicylsav 155—156°	0.276	»	79.00 79.00	0.60 0.60	
152	Anissav 175°	0.304	»	79.00 78.95	0.60 0.65	

VI.

100 Molecula Naphtalin keverve 4 Molecula szerves savval.

164	Cuminsav 116—117°	0.656	79.90	78.55 <sup>0</sup> 78.55 <sup>0</sup>	1.35 1.35	} 1.363
122	Benzoésav 121°	0.400	»	78.55 78.65	1.35 1.25	
148	Fahéjsav 133°	0.592	»	78.65 78.65	1.25 1.25	
138	Salicylsav 155—156°	0.552	»	78.60 78.60	1.30 1.30	
152	Anissav 175°	0.608	»	78.75 78.75	1.15 1.15	

A mint a fennebbi eredményekből kitűnik, a carboxylt nem tartalmazó a legkülönbözőbb szerkezetű anyagok, ha azokból 1 Molecula kevertetik 100 Molecula Naphtalinhez 0.60—0.65° közt fekvő olvadó-pont depressiót adnak, 2 Molecula közel két akkora s 3 Molecula a háromszoros depressiót adja. A Depressió tehát arányosan nő a Naphtalinhez kevert molekulák mennyiségével. A savak, a mint a táblából kitűnik, épen felét adják e Depressiónak. Ha pedig 1 gr. Naphtalint keverünk meg, 0.01 gr. anyaggal, akkor a leszállítási érték szorozva az



illető testek molecula-súlyával, közel egyforma értéket nyerünk középértékben 81.97%-ot.

Ha az elért eredményt összehasonlítjuk a Raoult által elért eredményekkel, azt látjuk, hogy azok egymáshoz igen közel esnek s ebből kifolyólag következik, hogy azok a törvényszerűségek, a melyeket Raoult az óldatok megszilárdulására levezetett, állanak a szilárd testek olvadáspontjára is legalább ez esetben. Tehát ez eljárás is czélszerűen alkalmazható szénvegyületek moleculasúlyának a meghatározására; még pedig sok esetben előnyösebben, mint a Raoult-féle methodus, a mennyiben ez eljárás segítségével végrehajtott depressió meghatározására sokkal kevesebb anyag szükséges, s a kivitel is egyszerűbb.

**Dr. Koch Ferencz.  $\alpha$ -Diazopropionsavaether.  $\text{CH}_3$ .  $\text{CN}_2$ .  $\text{CO}_2$ .  $\text{C}_2\text{H}_5$ .**

A midőn az 1884—86-ik években előbb a müncheni s azután az erlángeni laboratoriumban dolgoztam, Th. Curtius magántanár, ki a zsirsorozatbeli Diazoegyületek érdekes csoportját fölfedezte, és különösen a Diazoecetsavat és derivatuumait tanulmányozta behatóan, a legnagyobb szivességgel megengedte, hogy a Diazoborostyánkősavat és annak derivatuumait tanulmányozzam. Az erre vonatkozó kimerítő tanulmányaim megjelentek részint e lapokban,<sup>1)</sup> részint a «Berichte d.d. ch. Gesellschaft» című,<sup>2)</sup> — legújabbán pedig összefoglalva a «Journal für praktische Chemie» című<sup>3)</sup> német szakfolyóiratokban. Ez utóbbi helyen az  $\alpha$ -Diazopropionsavaether és annak egynehány derivatuma is föl van véve, a mely testekkel Erlangenben, ott tartózkodásom utolsó két hónapjában foglalkoztam. Bár az erre vonatkozó tanulmányokat ott nem fejezhettem be, az elért eredményeket, miután azokat magyar szaklapban még nem közöltem s miután azok a Diazoborostyánkősavra vonatkozó tanulmányaimmal összefüggésben vannak, e helyen közölni el nem mulaszthatom.

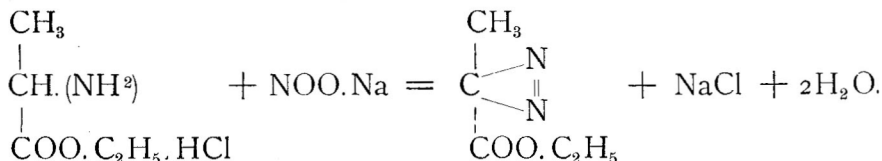
Ép úgy, a mint az Asparaginsavból kiindulva, annak Diaethyl- és Dimethylaetherchlorhydrátjából a  $\text{NaNO}_2$ -el való diazotálásnál a megfelelő Diazoborostyánkősav Diaethyl- és Dimethylaetherekhez jutottam, reményelhettem, hogy az Alanin- vagy

<sup>1)</sup> Vegytani Lapok<sup>a</sup> III. köt. 97—120. l.; IV. köt. 49—53. l.; 100—111. l.; 167—173. l.

<sup>2)</sup> B. d. d. ch. Gesellschaft. XVIII. köt. 1293—1301. és XIX. köt. 2460—2462. l.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chemie 38. köt. 472—490. l.

$\alpha$ -Amidopropionsavból  $\text{CH}_3\text{.CH.NH}_2\text{.CO}_2\text{H}$  kiindulva s ezt átalakítva Alaninaethylaetherchlorhydráttá  $\text{CH}_3\text{.CH.}(\text{NH}_2)\text{.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{.HCl}$ ; ebből a diazotálásnál a Diazoborostyánkősaethereknek megfelelő  $\alpha$ -Diazopropionsavaethylaetherhez  $\text{CH}_3\text{.CN}_2\text{—CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  fogok jutni és pedig a következő vegyfolyamat értelmében:



Ezen  $\alpha$ -Diazopropionsavaethylaether valóban elő is állott, de ez oly kevéssé mutatkozott állandónak, hogy még nyers állapotban sem volt eltartható, hanem alig egy pár nap múlva teljesen elbomlott. A míg tehát a Diazoeczetsavaether oly állandó, hogy még le is párolható s ennél fogva teljesen vegytiszta állapotban nyerhető, a Diazoborostyánkősaetherek pedig annyiban bírnak állandósággal, hogy nem párolhatók ugyan le, de nyers állapotban hosszabb ideig is eltarthatók; addig az  $\alpha$ -Diazopropionsavaether még rövid időre sem bír állandósággal. Itt tehát csak is a bomlás terményei tanulmányozhatók.

Vizsgálataim eredményei a következők:

40 gr. Alanint (Kahlbaumtól), a melynek tisztaságáról meggyőződtem az által, hogy meghatároztam egy kis próbában a Légenyt (talált: 16%; számított 15.73%) összehoztam 300 c. c. abs. Alkoholal és ebbe vezettem addig Sósav-gázt, a míg az Alanin teljesen oldatba ment és nagymennyiségű Sósavgáz távozott el. Az ezen folyamat alatt igen erősen fölmelegedett oldatot lapos csészébe tettem és vízfürdő fölött addig pároltam be, a míg a tömeg szörpsűrűségű lett és az Alkohol, valamint a fölös Sósavgáz majdnem teljesen eltávozott. Most a légbura alatt conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  és  $\text{NaOH}$  darabkák fölött állott majdnem két hétig. Nyertem egy igen hygroskopikus, kristályos tömeget, mely csomókká egyesített apró tű alakú jegeczkékből állott. Ebből egy próbát mázolatlan porcellántányérrákára hozva, ezt még egy néhány napig hagytam a bura alatt állani és az így teljesen megszárított és már Sósavgáz szagát nem mutató anyagot Chlor-tartalmára nézve megvizsgáltam.

Lemértem 0.6522 gr. anyagot. A nyert  $\text{AgCl}$ . volt 0.63715 gr.; ennek megfelel 0.1576 Cl.

Kiszámítva  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{HCl}$ -re: Talált:

Cl = 35.5 . . . . . 23.13% Cl. 24.07% Cl.

A Chlor-meghatározás tehát azt mutatja, hogy az Alaninaethylaetherchlorhydrat majdnem teljesen tiszta. Meghatároztam olvadáspontját és azt  $64^\circ$  és  $68^\circ$  között fekvőnek találtam.

A 40 gr. Alaninból nyertem összesen 57. gr. Aetherchlorhydratot.

55. grammot ezen Aetherchlorhydratból feloldottam lehetőleg kevés vízben, ezt erősen hűtöttem és lassanként hozzátöltöttem a kiszámított mennyiségű NOONa-ból készített koncentrált és szintén jól hűtött oldatot. Ép úgy, mint az Amidocetz-savaetherchlorhydrátnál és az Asparaginsavaetherchlorhydrátoknál itt is rögtön mutatkozik a sárgás-fehér, olajas zavarodás és pedig nagy mértékben. Ez a képződött és kiválott  $\alpha$ -Diazopropionsavaether. A mint képződött, azonnal kiráztam Aetherrel. Ezen első kirázás után, további kiválást elősegítettem egy néhány csepp hig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hozzátöltésével. Ily módon majdnem 20-szor ismételttem az eljárást, és a vége felé még kevés NOONa oldatot is adtam hozzá. Az egyes aetheres kivonatok mind egyesítettem és körülbelül 1500 c. c. oldatot nyertem. Ezen aetheres oldatot most először megmostam Szénsavasztrium oldattal s azután vízzel. Az így elkészített oldatból vettem egy próbát és az Aether elüzése után visszamaradt egy a zsirsorozat Diazovegyületeit jellemző, sárga színű olaj, a mely a sajátosságos, nem kellemetlen szagot is mutatta. Ezen olaj egyik próbája kevés savval leöntve, élénken pezsgett; a mi a távozó Diazo-légenynek tulajdonítandó és a sárga olaj helyett egy szintelen vizenyős folyadékot nyertem. Az olaj egy másik próbájához adtam Jód-oldatot. Ez azonnal elszíntelenedett és ismét erős pezsgés mutatkozott. E reakciók tehát határozottan a mellett szólnak, hogy a sárga olaj csakugyan egy Diazovegyület és pedig az  $\alpha$ -Diazopropionsavaether.

Az előkémlésre szánt kis próbát kivéve, az egész Aetheres oldatot  $\text{CaCl}_2$  fölött hagytam állani egy néhány napig. Itt azonnal szembeötlő volt az, hogy a sárga szín lassankint átmegy a zöldbe és egy bizonyos erős, kábító szag is volt érezhető. Egy mostan vett próbából az Aether elüzése után már sötét narancsszínű olajat nyertem, mely igen kábító szagú volt és a mely savval nem pezsgett és a Jód-oldatot sem színtelenítette el. A Diazovegyület tehát már egy néhány nap alatt elbomlott.

Hogy a bomlás terményeit tanulmányozzam az egész ol-

datról lepároltam az Aethert és a visszamaradó sötétnarancs színű olajat légritkitott térben kétszer fractionáltam. Sikerült két, egymástól lényegesen különböző aethernemű testet leválasztanom.

I. Az egész olaj  $\frac{2}{3}$  része 120. m. m. nyomásnál  $80^{\circ}$  és  $86^{\circ}$  között ment át. Ez egy szintelen, könnyen mozgó, légenymentes, közönyösen reagáló folyadék volt. Ezen folyadék mutatta a feltűnően átható, kábító szagot. Barythydrattal főzve, elszappanosított és egy könnyen oldódó Barium-sót nyertem.

A gondosan fractionált folyadék az elégetésnél következő eredményeket adta:

1. 0.2293 gr. anyag CuO-al elégetve, adott: 0.3995 gr.  $\text{CO}_2$ -t és 0.1554 gr.  $\text{H}_2\text{O}$ -t; megfelel: 0.1089 gr. C és 0.01726 gramm H.

2. 0.3646 gr. anyag CuO-al elégetve adott: 0.2330 gr.  $\text{H}_2\text{O}$ -t; megfelel: 0.02589 gr. H.

3. 0.3129 gr. anyag CuO-al elégetve, adott: 0.5465 gr.  $\text{CO}_2$ -t és 0.2102 gr.  $\text{H}_2\text{O}$ -t; megfelel: 0.149 gr. C. és 0.02335 gramm H.

Kiszámítva		Talált:		
$\text{C}_{10}$	$\text{H}_{18}$ $\text{O}_7$ -re :	1.	2.	3.
$\text{C}_{10} = 120$	48.00 % C.	47.56 % C.	—	47.63 % C.
$\text{H}_{18} = 18$	7.20 » H.	7.53 » H.	7.10 % H.	7.46 » H.
$\text{O}_7 = 112$	44.80 » O.	44.91 » O.	—	44.91 » O.
M = 250	100.00 %	100.00 %		100.00 %

II. Az olaj maradéka, vagyis  $\frac{1}{3}$  része  $120^{\circ}$  és  $150^{\circ}$  között ment át. Ez azonnal megmeredett, a mint a felfogó edénybe ért és teljesen szintelen, széles, fényes prismákból álló tömeget képezett.

Ezen jegeczek teljesen közönyösen reagálnak, Barytvízzel könnyen elszappanosíthatók és egy nehezen oldható Barium-sót adnak. Egy próbában nagymennyiségű Légenyt mutattam ki. Könnyen oldódik Alkohol-, Aether- és Vízben. A teljesen tiszta vegyület nem mutat semmiféle szagot. A többször átjegeczi-tett vegyület állandóan  $95^{\circ}$ -nál olvadt,

Az elégetés eredményei a következők:

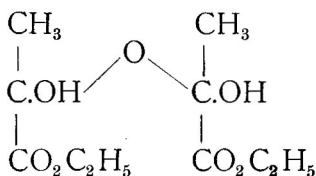
0.063 gr. anyag CuO-al elégetve, adott 0.1105 gr.  $\text{CO}_2$ -t és 0.0458 gr.  $\text{H}_2\text{O}$ -t; megfelel 0.03013 gr. C. és 0.005089 gr. H.

0.0743 gr. anyag CuO-el elégetve,  $21^{\circ}$ -nál és 736. m. m.

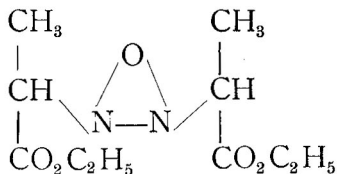
nyomásnál adott 7.8 c. c. Légenyt; megfelel 0.008592 gr. N-nek O<sup>o</sup>-nál és 760 mm. nyomásnál.

Kiszámítva C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -re :		Talált:
C <sub>10</sub> = 120 . . .	48.76% C . . .	47.83% C
H <sub>18</sub> = 18 . . .	7.32 » H . . .	8.08 » H
N <sub>2</sub> = 28 . . .	11.40 » N . . .	11.56 » N
O <sub>5</sub> = 80 . . .	32.52 » O . . .	32.53 » O
M = 246	100.00%	100.00%

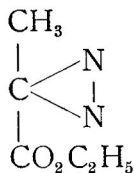
A 80<sup>o</sup>–86<sup>o</sup>-nál forró Aethert C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> talán Dioxypropionsavaethernek



és a szilárd 95<sup>o</sup>-nál olvadó Aethert Azoxypropionsavaethernek



lehetne tekinteni, mert föltehető, hogy az α-Diazopropionsavaether



víz fölvételével és a Légenyessav élenyítő hatása alatt légenyvesztés mellett, következőleg bomlik :

- I.  $2\text{CH}_3.\text{CN}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5 + \text{N}_2$   
           α-Diazopropionsavaether           Azoxypropionsavaether
- II.  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_7 + \text{N}_2$   
           Azoxypropionsavaether           Di-Oxypropionsavaether.

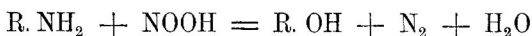
Hogy azonban csakugyan ily értelemben történik a bomlás, azt eldönteni későbbi beható vizsgálatnak lesz feladata.

## Szerves vegytan.

### Az aromás Diazovegyületekről.

Hunt<sup>1</sup> már 1849-ben azt találta, hogy Légenyessav behatásánál Anilinre Phenol, Gerland<sup>2</sup> pedig 1853-ban azt, hogy hasonló körülmények között Amidobenzoësavból Oxybenzoësav képződik. Hogy azonban ezen reakciónál közbülső termények is lépnek föl, azt ők nem is gyanították és azért nagy meglepetésben részesültek a chemikusok, midőn a hatvanas évek elején P. Griess az arom. Diazovegyületek fontos csoportjának legelső tagjainak megismertetésével az érdekes synthesisek egy igen tág mezéjét tárta fel. Egy ideig fontos fölfedezésének babérait ő szedte ugyan, de nemsokára ezen fölülte hálásnak ígérkező kutatási tere a hirneves vegyészek és a tanítványok oly nagy száma lépett, hogy most már alig van az arom. vegyületeknek oly csoportja, a melyben nem sikerült volna Diazovegyületeket előállítani és tekintve átalakulásukra való nagy hajlandóságukat, a legtöbb csoportnál szerepelnek tagjaik synthesisének. Elap szűk tere nem engedi, hogy részletesen tárgyaljam az arom. Diazovegyületeket s azért csak rövid, összevont áttekintést kívánok ezekről nyújtani.

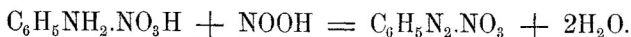
Hogy Hunt és Gerland a Benzol-sorozat Amido-terményeiből nem nyerték a Diazovegyületeket, ez onnan van, hogy ők nem ismerték azon föltételeket, a melyek között a Diazovegyületek képződhetnek. Ha ugyanis a Légenyessav a szabad Amidovegyületre hat és a hőmérsék nem igen alacsony, akkor



általános egyenlet értelmében az Amido-csoport directe lesz a Hydroxyl-csoport által helyettesítve és így az Anilinből csakugyan Phenol, az Amidobenzoësavból  $C_6H_4 \begin{matrix} NH_2 \\ < \\ COOH \end{matrix}$  pedig Oxybenzoësav  $C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ < \\ COOH \end{matrix}$  fog származni. Griess egészen más feltételek mellett tette kísérleteit. Ő az Amido-derivátumok sóit vette, ezeket vízben oldva, az oldatot igen jól lehűtötte hűtő keverékben és ezen oldathoz vezetett Légenyessavat vagy ennek gőzeit és akkor



általános egyenlet értelmében nyerte a Diazovegyületek sóit. A Légeny-savas-anilinből pld. ily módon nyerte a Légeny-savas-diazobenzolt:

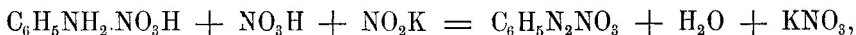


Nem szükséges azonban, hogy a szabad Légenyessav vagy gőzei hasanak Amido-sókra, hanem még könnyebben és tisztábban nyerhetjük a

<sup>1</sup> Ann. d. Ch. u. Ph. LXXXVI. 285. 1.

<sup>2</sup> Ann. d. Ch. u. Ph. LXXXVI. 143. 1.

Diazovegyületeket úgy, ha az Amido-testeket két egyenértékű híg  $\text{HNO}_3$  vagy  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -ban oldjuk és ehhez a megfelelő mennyiségű  $\text{KNO}_2$  vagy  $\text{NaNO}_2$  oldatot adjuk, a midőn pld.

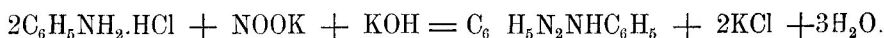


szerint történik a Diazovegyület képződése. Azonban nemcsak a primär arom. Aminaljak adnak Légenyessavval Diazovegyületeket, hanem a secundärek is:



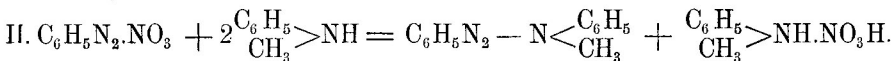
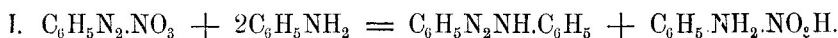
mert az Alkyl-gyök Alkohol alakjában válik le. Légenyessavassóval azonban ily esetben nem nyerünk Diazovegyületet.

Széles kapcsolatban a Diazovegyületekkel állanak a Diazoamidovegyületek, a melyek a reactio kis módosításával szintén Légenyessav behatásánál Amidovegyületekre képződnek. Diazoamidovegyületek igen könnyen állanak elő, ha a sósavas Amidovegyület (2 töm.) vizes oldatához  $\text{KNO}_2$  (1 töm.) és  $\text{KHO}$  (1 töm.) vizes oldatait adjuk.

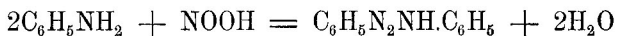


A Diazoamidovegyület képződését itt úgy magyarázhatjuk, hogy az  $\text{NOOK}$ -ból és 1 töm.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ -ből először a Diazovegyület származik, ez aztán a  $\text{KHO}$  által szabaddá lett második tömecs Amidovegyülettel azonnal egyesül Diazoamidovegyületté.

Keletkeznek még a Diazoamidovegyületek a Diazovegyületek sóinak primär és secundär Amidotestekkel való direct összehozásánál is:



Mind e reactiók magyarázatát adják annak is, hogy miért nyerünk a Légenyessavnak szabad Amidovegyületekre való behatásánál Diazoamidovegyületet és nem Diazovegyületet.



Első stádiumban előáll ugyan itt is a Diazovegyület, de ez egy másik töm. szabad Amidovegyülettel azonnal összelép Diazoamidovegyületté.

Az arom. Diazo- és Diazoamidovegyületek constitutióját illetőleg Kekulé adott magyarázatot. Szerinte valamennyi tartalmazza a két atom Légenyből álló Diazocsoportot —  $\text{N}=\text{N}$ — és pedig oly módon, hogy az egyik szabad vegyértékkel a Benzol-maghoz fűződik, helyettesítve ebben egy Könyent; a második szabad vegyérték pedig le lesz foglalva tet-szés szerinti egyvegyértékű gyökökkel. E szerint a szabad Diazobenzol kifejezést nyerje e képletben:  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N}=\text{N} - \text{OH}$ . Maga ezen szabad Diazobenzol nincs ugyan még tiszta állapotban előállítva és ezért nincs is tanulmányozva, de felsorolhatjuk a következő igen pontosan tanulmányozott Diazovegyületeket:

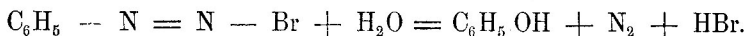
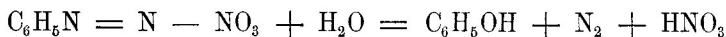
$C_6H_5 - N = N - O.NO_2$	. . . . .	Légenysavasdiazobenzol
$C_6H_5 - N = N - O.SO_3H$	. . . . .	Kénsavasdiazobenzol
$C_6H_5 - N = N - Cl$	. . . . .	Diazobenzolchlorid
$C_6H_5 - N = N - OK$	. . . . .	Diazobenzolkálium
$C_6H_5 - N = N - OAg$	. . . . .	Diazobenzolezüst
$C_6H_5 - N = N - NH.C_6H_5$	. . . . .	Diazoamidobenzol
$C_6H_5 - N = N - SO_3H$	. . . . .	Diazobenzolsulfosav.

Ezek mind mutatják a Diazocsoport említett kapcsolatát. Kekulé magyarázata különben újabb időben kísérleti bebizonyítást nyert először egy  $C_6Br_4 < \begin{smallmatrix} N=N \\ SO_3 \end{smallmatrix} >$  összetételű vegyület, az ugynevezett Tetrabrombenzol-diazosulfosav előállítására, másodszer pedig az által, hogy ki lett mutatva a szoros összefüggés a Diazovegyületek és a későbbben fölfedezett Hydrazin vegyületek között. Ez utóbbiak ugyanis a Diazovegyületekből a redukálásnál lesznek nyerve. A Légenysavasdiazobenzol  $C_6H_5 - N = N - O.NO_2$  ez uton át Légenysavas hydrazint  $C_6H_5 - NH - NH_2.HNO_3$ .

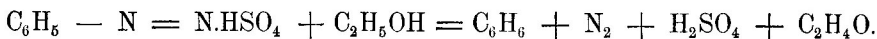
A Diazovegyületek sói többnyire szépen jégcszdő testek, melyek a levegőn könnyen bomlanak. Vízben könnyen oldhatók — Alkoholban kevésbé. Az alkoholos oldatból Aether ismét kiválasztja a Diazovegyületet. Kevésbé állandók és a hevítésnél vagy ütésnél erősen explodálnak.

Különösen érdekesek azért a Diazovegyületek, mert feltűnően reakcióképesek és a legkülömbözőbb átalakulásokra használhatók. A reakciók többnyire igen simán folynak le és könnyen jutunk a Benzol számos oly helyettesítési termékéhez, a melyek más úton vagy nehezen közelíthetők meg vagy egyáltalában nem is nyerhetők. E reakciók ismét vagy oly természetűek, hogy a Diazovegyület elveszti teljesen Légenyét és a Diazocsoport eltávozása által a Benzol-magban szabadabbá lett vegyérték azonnal helyettesítve lesz egyvegyértékű gyökökkel: Halogenek, Höneny. Hydroxyl, stb. vagy átalakulnak a Diazovegyületek oly vegyületekké, a melyekben a Légeny megmarad, azonban a Diazovegyületekétől különböző kapcsolatban. Lássuk először a bomlások első nemét.

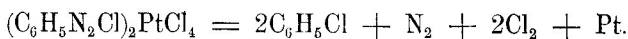
Ha a Diazovegyületek sóit vízzel főzzük, akkor a Diazocsoport Hydroxylal lesz helyettesítve és képződik egy Phenol, pld.



Erős Alkoholal főzve a Diazovegyületek sóit, a Diazocsoport Könenyvel lesz helyettesítve; képződvén Szénköneny, az Alkohol pedig e mellett oxydálódik Aldehyddé, pld.



Nyerhetjük a Benzol Chlorterményeit is úgy, hogy a sósavas Diazovegyület Platinchloriddal képezett kettős sóját vagy magára hevítjük vagy pedig száraz szodával vagy konyhasóval:

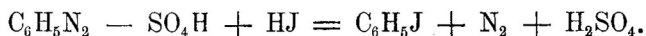




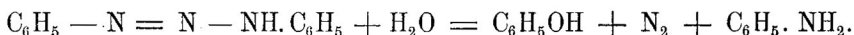
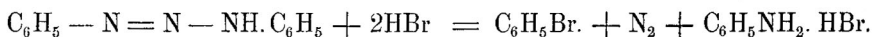
A Diazo-vegyületek Perbromidjai a száraz lepárlásnak alávetve vagy Alkohollal főzve, Brómterményeket adnak:



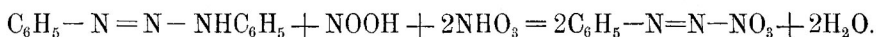
Jódkö-nensavval hevítve a Diazo-sókat, Jódtermények keletkeznek:



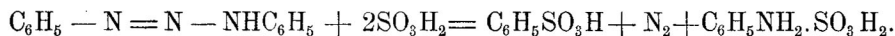
A Diazoamidovegyületek, a melyek többnyire jegeczes, sárgás színű, közönyösen reagáló, vízben oldhatlan, de Alkohol-, Aether- és Benzolban könnyen oldható testek, sokkal állandóbbak, mint a Diazo-vegyületek és a levegőn nem igen szenvednek változást. Máskülönb en azonban ezek is hasonló átalakulásokra képesek, mint a Diazo-vegyületek, ha össze lesznek hozva az említett testekkel. Első stadiumban ugyanis a Diazoamidovegyület Amido- és Diazo-vegyületté bomlik és ez utóbbi szenved azután a már említett bomlásokat:



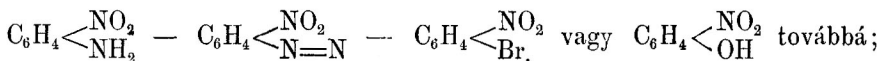
A Diazoamidovegyület ismét átalakítható Diazo-vegyületté, mert ha azt összehozzuk új mennyiségű Lég-nyessavval, akkor annak Amido-csoportja is átváltozik Diazo-csoporttá:



Főlemlíthető még az arom. Sulfosavak érdekes képződése, a mely bekövetkezik akkor, ha egy Diazoamidovegyület alkoholos oldatban Kén-savval lesz főzve:



Miután a substituált Amidoderivatumok Diazo- és Diazoamidovegyületei szintén a fölhozott példák értelmében reagálnak, azért a Diazo- és Diazoamidovegyületek közvetítésével a simán lefolyó reakciók egy sorozatán át igen könnyen juthatunk Amido-, illetőleg Nitro-vegyületekből megfelelő Halogen-, Oxy- vagy Sulfovegyületekhez. Említhetem pld. a 3 ismer Nitroanilint, a melyekből fokozatosan a következő derivatumok ismer sorozatai vezethetők le:

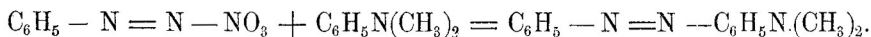


Tekintve, hogy e reakciók általánosan alkalmazhatók, még azért is igen fontosak, mert kiindulva olyan vegyületből, melynek substitúcióját is-

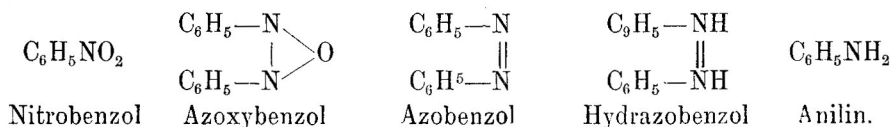
merjük, e reakciók segélyével egy sorozat analog összetételű oly vegyület-hez jutunk, a melyek constitúciója más úton talán nem lehetett volna előállítható. Így, hogy csak egy példát említek, a *m* Nitroamidobenzolból ez úton a következő analog összetételű vegyületekhez jutunk: Nitrochlor-, Nitrobrom-, Nitroiod- és Nitrooxybenzol. Ezeket mind a *m*-sorozathoz tartozóknak kell tekintenünk.

Ha már a Diazo- és a Diazoamidovegyületek ily fontos szerepet játszanak a Benzol helyettesítési terményeinek előállításánál, nem fogunk csodálkozni, hogy e kifejezés „Nyerhetők-e Diazovegyületek közvetítésével“ minduntalan szemünkbe ötlék ott, a hol az arom. Szénkönyvek egyes derivátumainak általános előállítási módjai tárgyaltak vannak.

De lássuk most a Diazo- és a Diazoamidovegyületek egy másik nem kevésbé fontos és érdekes, de az előbbiektől a tekintetben eltérő átalakulását, hogy a Légeny nem lesz leválasztva, hanem csak áthelyeztetve és ez által állandóbbá téve. Említve volt már, hogy a Diazovegyületek csak primár- és secundár Anilinekkel adnak Diazoamidovegyületeket. Ha azonban tertiár Anilinek lépnek reakcióba a Diazovegyületekkel, akkor egészen más értelemben történik a bomlás. A Diazocsoport ugyanis bekapaszkodik egy új Benzol-magba és létrejönnek új, az úgynevezett Azo-csoporthoz tartozó vegyületek. A Légenysavas diazobenzol pld. Dimethylanilinnel adja a Dimethylamidoazobenzolt.



Ez egy oly vegyület, a melyben előfordul ugyan ismét a két Légeny-atomból álló csoport, —N=N—, csak hogy a míg ez a Diazovegyületekben csak egy Benzolmaggal van közvetlenül kapcsolatban, addig a Dimethylamidoazobenzolban mindkét szabad vegyértékkel függ közvetlenül a Benzol-magon. És így van ez minden Azo-vegyületnél. Ez okból az Azo-vegyületek sokkal állandóbbak is, mint a Diazovegyületek és nem is ragálnak Légeny leválasztása mellett. Nem is tekinthetők ennél fogva a Diazovegyületek csoportjához tartozóknak, hanem az Azoxy- és a Hydrazovegyületekkel együtt egy oly csoportot alkotnak, mely a Nitro-vegyületektől az Amidovegyületekig közbüleső tagokat foglalja magában. A következő összeállítás mutatja az átmenetet:

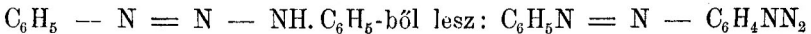


Nemcsak a tertiár Anilinekkel, hanem a Phenolokkal, a Phenolsulfosavakkal és a metasorozat Phenylendiaminjével  $C_6H_4(NH_2)_2$  is reagálnak a Diazovegyületek, képezvén szintén Azo-vegyületeket. Az ezen reakciónál képződött Azo-vegyületek többnyire igen szép, a Chrysoidinek és Tropaeolinek csoportjához tartozó festőanyagok. Ezen festőanyagok vagy Azoamidovegyületek, azaz: Azo-aljak, melyek savakkal adnak sókat, vagy Azophenol-vegyületek, azaz: Azosavak, melyek aljakkal adnak sókat. Az Azo-aljak és Azo-savak ezen sói képezik a fontos és nagy mértékben használt Azo-festőanyagokat.

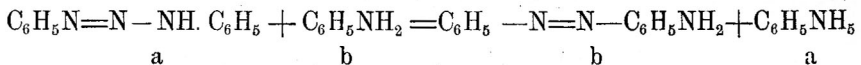
Az Azo-festőanyagok előállítására legalkalmasabbak az Azo-aljak és Azo-savak Sulfosói, mert ezeknek alkalisói többnyire igen állandó, vízben könnyen oldható festőanyagok. E festőanyagok főleg sárga-, narancs- és vörös színűek, bár újabb időben sikerült ibolya- és kék színűeket is nyerni. Különösen kitűnnek még az Azo-festőanyagokra vonatkozólag a Naphtalincsoport Diazovegyületei. A Diazonaphtalin  $C_{10}H_7N_2.X$  és a Diazonaphtalinsulfosav  $C_{10}H_6 \langle \begin{smallmatrix} N=N \\ SO_3 \end{smallmatrix} \rangle$  sói Anilinekkel és Phenolokkal igen szép festőanyagokat adnak.

Az említett Azofestőanyagok újabb bizonyítékot nyújtanak a Diazovegyületek fontosságáról, mert könnyen jutunk a technikailag oly fontos festőanyagokhoz.

E pontot illetőleg még föl kell említenem egy érdekes átalakulást. A Diazoamidotestek ugyanis, ha alkoholos oldatban kevés Sósavas anilin behatása alatt bizonyos ideig állanak, az atomcsoportok egyszerű áthelyezkedése által átmennek Amidoazotestekké:

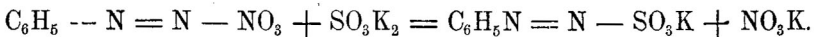


A folyamatot itt úgy kell gondolni hogy a Diazovegyületből kilép a  $NHC_6H_5$  csoport és a Diazo-csoport  $N_2$  az Anilin Benzol-magjához fűződik:

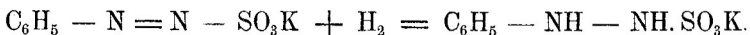


és miután ezen vegyofolyamatnál ismét Anilin lép föl, azért ennek kis mennyisége is elegendő, hogy a Diazovegyületet teljesen átalakítsa Azovegyületté.

Még föl kell említenem a Hydrazinvegyületeket, vagyis a szabad állapotban még nem ismert Diamidnak, a Hydrazinnak  $H_2N-NH_2$  \*) derivatumait, a melyek szintén szoros kapcsolatban állanak a Diazovegyületekkel, mert egyrészt könnyen nyerhetők ezekből és másrészt ismét vissza is alakíthatók Diazovegyületekbe. Hogy csak egy példát említsek, kiindulási anyagnak veszem a Légenysavas vagy Sósavasdiazobenzolt. Ez hidegben kezelve közönyös Kaliumsulfittal, a Diazobenzolsulfosav sárgára festett Kaliumsóját adja:



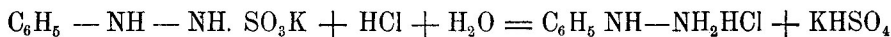
A Diazovegyület primär Kaliumsulfittal 20—30°-ra hevítve, az először képződött Diazosulfosav redukálva lesz a szintelen Benzhydrazinsulfosavaskaliummá:



Sokkal könnyebben nyerhetjük azonban a Hydrazinvegyületet, ha a Diazosulfosavassó redukálását Kénessavval vagy Zn-por és Eczetsavval esz-

\*) Épen most jelent meg Th. Curtius tanulmánya a Diazoeczetsavról (Journal. f. prakt. Ch. 33. 27—58.), a melyben említi, hogy a Hydrazin  $H_2N-NH_2$  előállítása sikerült (lásd az ismertetés végén.)

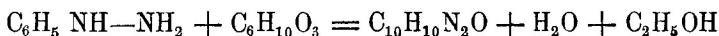
közöljük. A Hydrazinsulfosavassóból Sósavval való hevítésnél előáll a Hydrazin sósavassója:



és ebből Alkaliakkal maga a szabad Hydrazinvegyület  $\text{C}_6\text{H}_5 \text{NH} - \text{NH}_2$ .

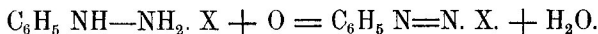
A Benzol-sorozat ezen Hydrazinjai egysavú Aminek, melyek 1 egyenértéksúlyú savval jegezes sókat képeznek.

Ezen Hydrazinvegyületek azért fontosak, mert hasonlóan a Hydroxylaminhez  $\text{HO} \cdot \text{NH}_2$ , egyesülnek Aldehydekekkel, Ketonokkal, Aldehyd és Keton-savakkal, Glycosékkal, Tejczukorral, Maltoséval stb. és adnak complikált összetételű és igen érdekes vegyületeket. Hasonlóan, mint az Anilinnak, egyesülnek még Aceteczetesterrel és adják a Chinizin derivatumokat, a melyek közül kiemelhetem a nagy fontosságú Antipyrint, a mely úgy keletkezik, hogy Phenylhydrazin Aceteczetesterrel lesz összehozva:



és az ezen folyamatnál fellépő methyloxychinizin  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$  methyljodiddal és Natronluggal a Dimethyloxychinizinné  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2(\text{CH}_3\text{O})$  vagy Antipyrinná lesz átalakítva.

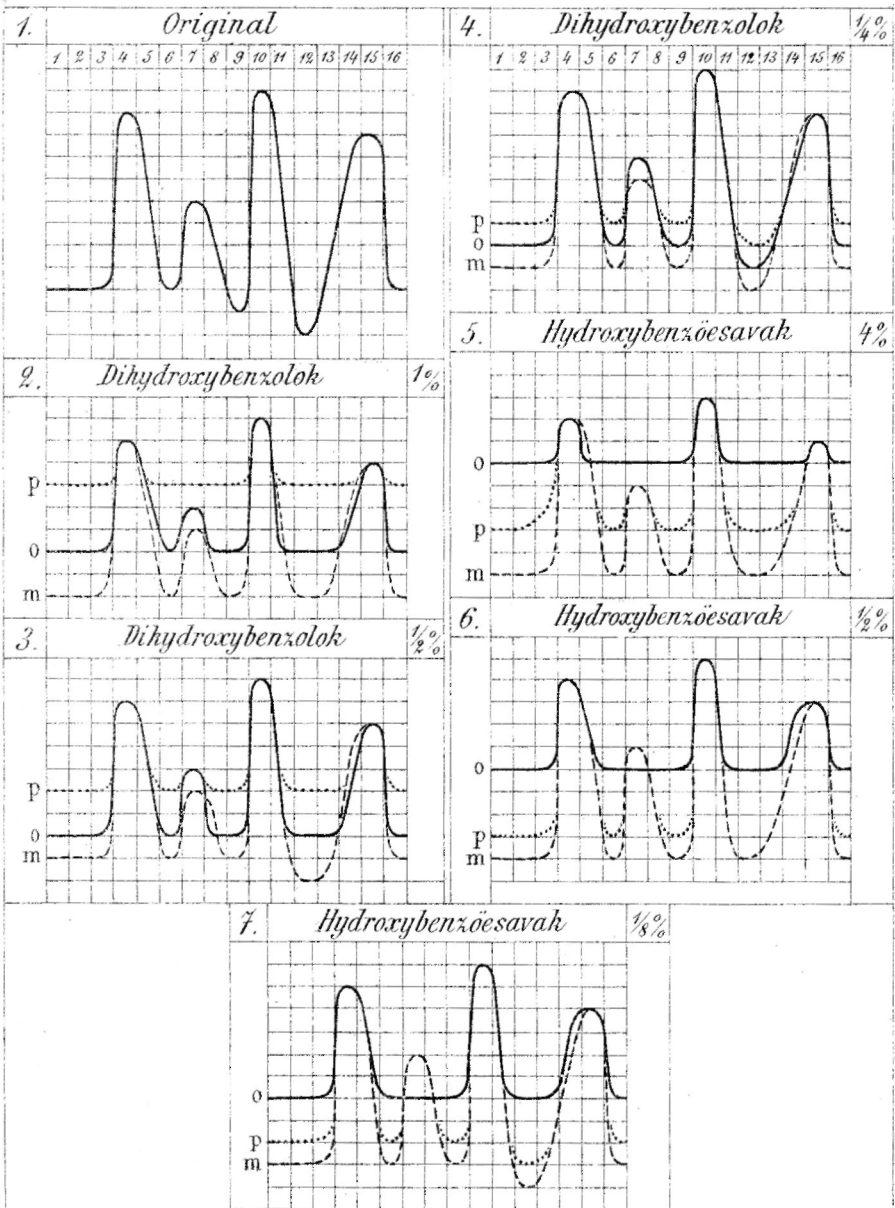
A Hydrazinvegyület átalakítását Diazovegyületté úgy érhetjük el, ha  $\text{HgO}$ -al hozzuk össze a Hydrazinvegyületek kénsavsóját.



A Diazovegyületek tárgyalt reactioi eléggé szólnak e vegyületek fontosságáról.

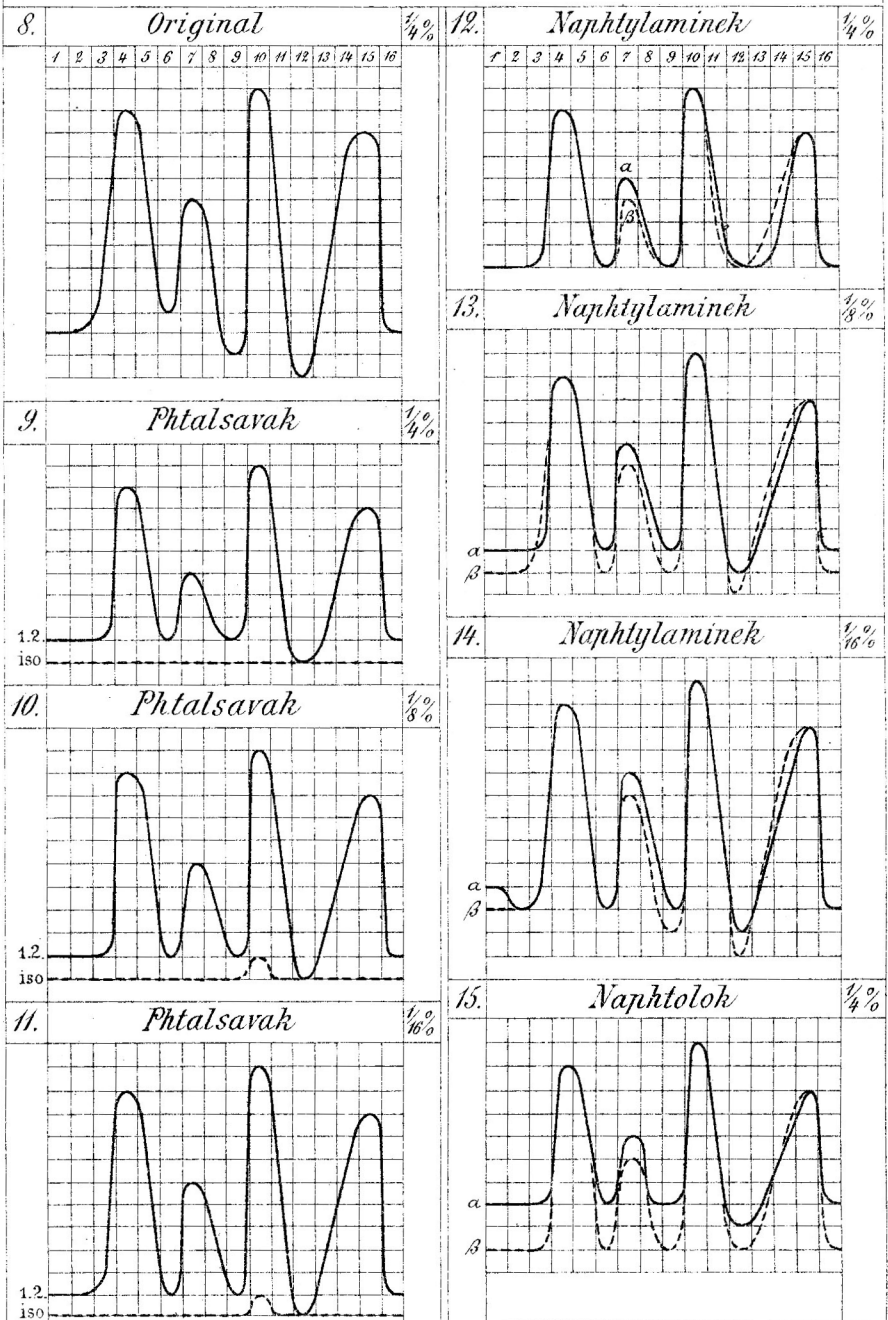
K. F.

4 mp-ig exponálva.



Hírom. Fény-Élmes könyv-és kőnyomd. Kőnyomd.

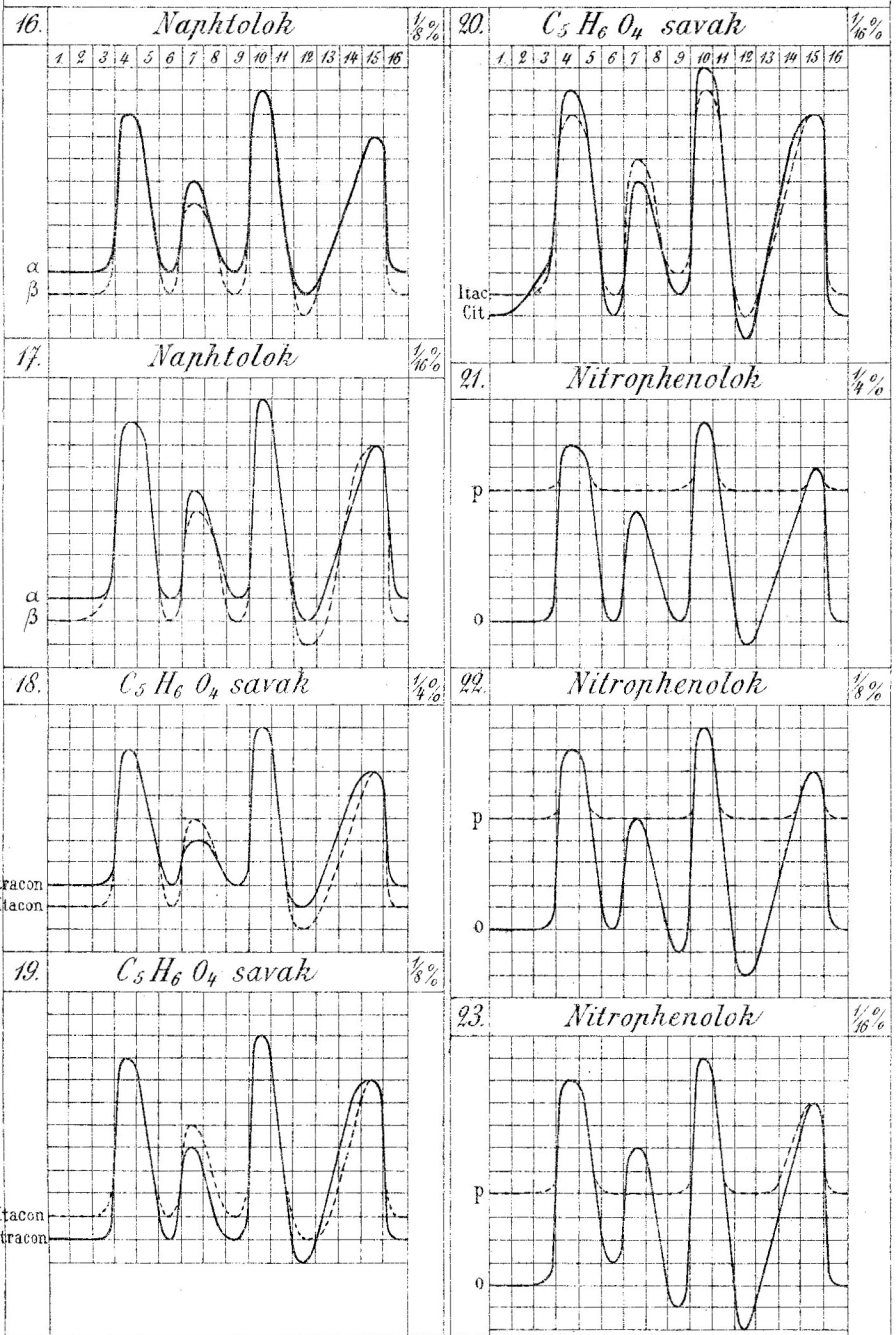
10 mp-ig exponálva.



Nyom. Fejér Vilmos könyv- és kényomd. Kézirat.

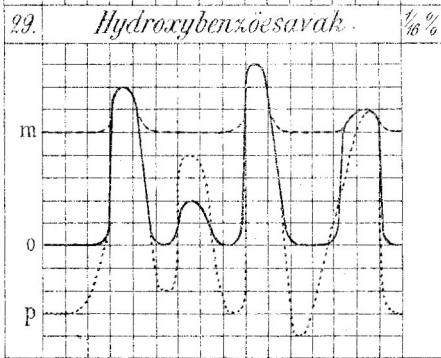
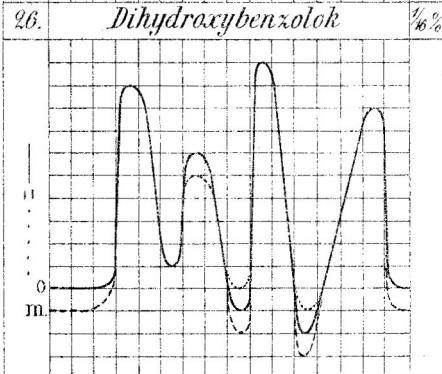
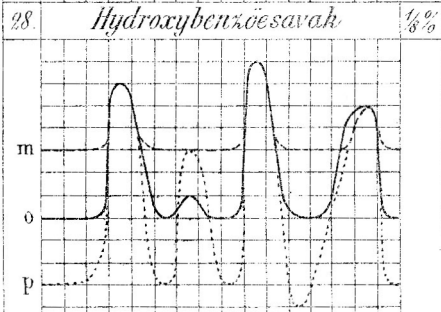
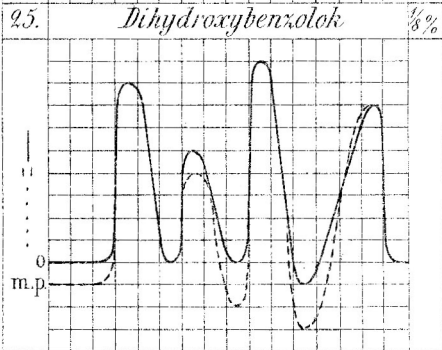
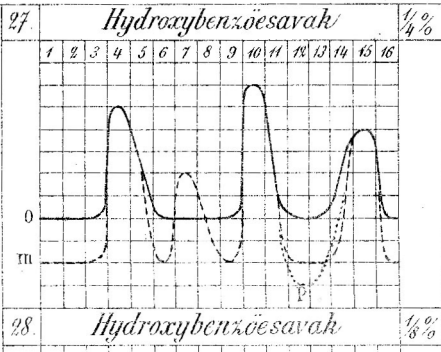
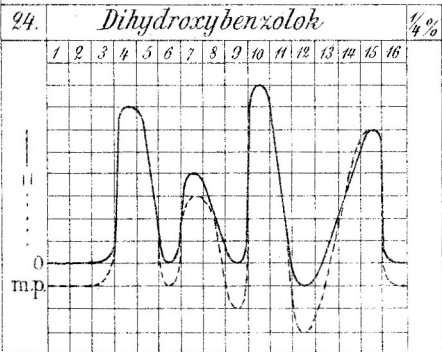
Melléklet Frank-Kiss István tanulmányához „a fény vegyi hatásáról.”

10 mp-ig exponálva.



Nyom. Egér-Újvárosi Kégy- és Kőnyomda. Kézir. 10.

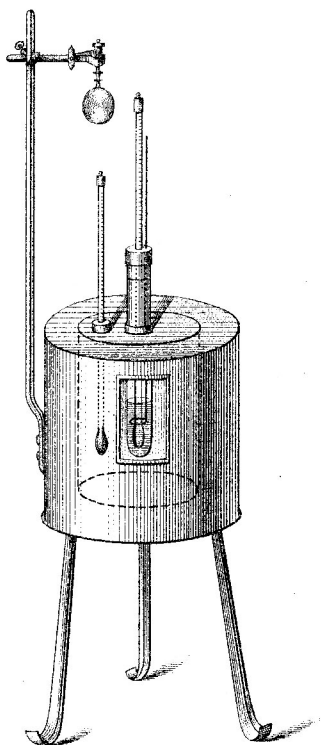
10 mp-ig exponálva.



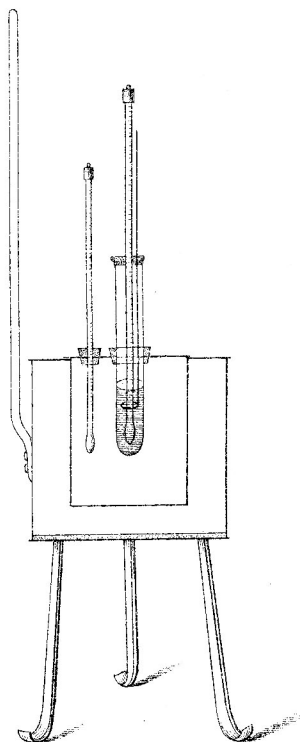
Hgyms. Tisztv. Elmcs. Konyv-és Könyvrend. Kézirat.



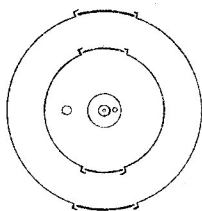
1. ábr.



2. ábr.



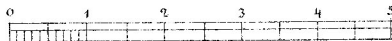
3. ábr.



1. ábr. .... Állvány.

2. ábr. .... Hosszmetőzet.

3. ábr. .... Helyosztmetőzet.



Lépték (Decimeter)

Ábra Nyiredi Géza Az olvadáspont depressiójára vonatkozó tanulmányához.