Szénvegyületek chemiája (szerves chemia) : vezérfonal / Nuricsán József.

Contributors

Nuricsán, J.

Publication/Creation

Budapest : Kiadja Mai Henrik és fia könyvkereskedése, 1914.

Persistent URL

https://wellcomecollection.org/works/f95g95pd

License and attribution

Conditions of use: it is possible this item is protected by copyright and/or related rights. You are free to use this item in any way that is permitted by the copyright and related rights legislation that applies to your use. For other uses you need to obtain permission from the rights-holder(s).

Wellcome Collection
183 Euston Road
London NW1 2BE UK
T +44 (0)20 7611 8722
E library@wellcomecollection.org
https://wellcomecollection.org

Dr. NURICSÁN JÓZSEF

SZÉNVEGYÜLETEK CHEMIÁJA

KIADJA
MAI HENRIK ÉS FIA

22500310044

Med
K1420

SZÉNVEGYÜLETEK CHEMIÁJA.

(SZERVES CHEMIA.)

VEZÉRFONAL.

IRTA

DR. NURICSÁN JÓZSEF.

Baraldsrúy

MÁSODIK JAVÍTOTT KIADÁS.

BUDAPEST, 1914

KIADJA MAI HENRIK ÉS FIA KÖNYVKERESKEDÉSE

IV., MUZEUM-KÖRÚT 35.

25561553

Szerző minden jogát fentartja.

WELLCOME INSTITUTE
LIBRARY
WellMOmec
QD

A Pesti Lloyd-Társulat nyomdája.

Előszó az első kiadáshoz.

E vezérfonal megirására az a körülmény ösztönzött, hogy szakirodalmunkban mindeddig hiányzott egy olyan alapvető munka, mely a szénvegyületek chemiáját rövid foglalatban tárgyalva, mintegy áttekintő bevezetésül szolgáljon a felsőbb tanintézetek hallgatóinak, a terjedelmesebb idegen nyelvű munkák megértésére.

Azon hosszú idő alatt, melyet a chemia nagynevű tanára: Than Károly dr. egyetemi tanár mellett mint tanársegéd töltöttem — bő alkalmam volt meggyőződni arról, hogy a szénvegyületek gazdag tárházában útbaigazodást, az egyes vegyületcsoportokról világos és alapos fogalmakat aránytalanul kevesebb fáradtság árán, csakis a tárgynak a homologiára alapított azon beosztásával lehet szerezni, melyet egyetemi előadásaiban legelőször ő használt, s mely azóta mindenütt egészen általánossá vált. — Nagyjában ezt a didaktikai beosztást használtam én is, de mivel e vezérfonál szükre szabott keretébe mindent be nem foglalhattam, inkább az egyes vegyületcsoportok jellemzésére és a közöttük lévő összefüggésre fektettem a fősúlyt. Ez okból szándékosan ismételtem a jellemzőbb sajátságokat, a helyett, hogy azokra utaltam volna. A fontosabb vegyületeknél is csak a legszükségesebb tudnivalók felsorolására szorítkoztam s mindezt, a mi noha fontos, de a tárgy megértéséhez nem okvetetlenül szükséges, apróbb betükkel irtam.

Munkám első része a zsírnemű vegyületek egyes csoportjait tárgyalja, a második pedig a ciklusos vegyületeket. A második részt az előzmények után szűkebbre szabhattam és egy pár kivételével mellőztem benne e munka keretén kivül eső mesterséges festékek tárgyalását is.

Munkám megirásában segédforrásokul: **Than** „Kisérleti chemia", **Ilosvay** „Bevezetés a szerves chemiába. I. Szénhidrogének", **Liebermann** és **Bugarszky** „Chemia", **Beilstein** „Handbuch d. org. Chemie" és **Richter** „Chemie der Kohlenstoffverbind." című munkáit használtam.

E vezérfonallal régóta érzett hiányt óhajtottam pótolni. Fogyatkozásait mentse a szűkre szabott keret okozta nehézség és a megirására kiszabott idő rövidsége.

Végül el nem mulasztható kötelességemnek tartom Nagyméltóságú Darányi Ignác dr. m. kir. földmivelésügyi miniszter úrnak e helyütt is hálateljes köszönetemet nyilvánitani azért, hagy munkám kiadását lehetővé tenni kegyeskedett.

Magyaróvárt, 1906. április havában.

Nuricsán József dr.

Előszó a második kiadáshoz.

Az a nem remélt elismerő kritika, melyben szaktársaim e kis munkát részesítették és az a, hazai viszonyaink között mindenesetre örvendetes, körülmény, hogy 6 év alatt teljesen elfogyott, a mellett is szól egyszersmind, hogy e vezérfonal céljának megfelelt és felsőbb tanintézeteink hallgatóinál valóban szükséget is pótolt.

E tapasztalatra támaszkodva, lényegében véve munkám e második kiadásában sem változtattam a tárgy keretén és beosztásán, csak chemiai szerkezetüknek megfelelőbb csoportba osztottam be egyes vegyületeket és pótoltam az első kiadásból, a megirására kiszabott idő rövidsége miatt, kimaradt néhány fontosabb adatot.

E második kiadásnak gondos és csinos kiállítása Mai Henrik és fia könyvkiadó-cégnek jó hirnevére vall.

Budapest, 1913. julius havában.

Nuricsán József dr.

TARTALOM.

Bevezetés.

Első rész: Álifás (zsírnemű) vegyületek.

I. Szénhidrogének.

II. Szénhidrogének halogénszármazékai.

III. Alkoholok.

IV. Alkoholgyökök különféle vegyületei.

V. Egyvegyértékü alkoholok oxidációs származékai.

VI. Aetherek.

VII. Összetett aetherek vagy esterek.

VIII. Cyánvegyületek.

IX. Kétvegyértékű alkoholok vagy glycolok.

X. Glycolokból származó savak.

A) Oxysavak (alkoholsavak).

B) Aldehydsavak.

C) Ketonsavak.

D) Kétbázisú savak.

XI. Háromvegyértékű alkoholok és oxidációs származékaik.

XII. Négyvegyértékű alkoholok és oxidációs származékaik.

XIII. Ötvegyértékű alkoholok (pentitek) és oxidációs származékaik.

XIV. Hatvegyértékű alkoholok (hexitek) és oxidációs származékaik.

XV. Szénhydrátok.

XVI. Ismeretlen szerkezetű állati és növényi anyagok.

Második rész: Ciklusos (zártláncú) vegyületek.

I. Polymethylének és származékaik.

II. Benzolszármazékok vagy áromás vegyületek.

III. Hydrociklusos vegyületek.

IV. Többgyűrűs aromás szénhidrogének és származékaik.

V. Kondenzált aromás szénhidrogének.

VI. Glükozidok.

VII. Keserű anyagok és természetes festékek.

Harmadik rész: Heterociklusos vegyületek.

Alkaloidok.

Javítandók.

24.	oldal	alól	17. sor	elterőleg helyett eltérő
25.	„	fölül	19. „	egyveértékű helyett egyvegyértékű
32.	„	alól	2. „	monojodaethae helyett monojódaethán
52.	„	„	7. „	$CH_3.C\begin{matrix}=N.OH\\-N\end{matrix}$ helyett $CH_3.C\begin{matrix}=N.OH\\-H\end{matrix}$
54.	„	fölül	4. „	Sym. helyett Szim.
58.	„	alól	10. „	$CH(_3CH_2)_4COOH$ helyett $CH_3(CH_2)_4COOH$
67.	„	fölül	18. „	$(C_{10}H_{33})_2.O$ helyett $(C_{16}H_{33})_2O$
70.	„	alól	14. „	$(C_2H_5)(C_2H_3O_5)$ helyett $(C_2H_5)(C_2H_3O_2)$
80.	„	fölül	5. „	$(CH_3)_2=C.OH—C.OH—CH_3)_2$ helyett $(CH_3)_2=C.OH—C.OH=(CH_3)_2$
86.	„	fölül	2. „	aethylchlorid helyett aethylénchlorid
87.	„	„	14. „	. . . yhdroxid helyett . . . hydroxid
114.	„	„	8. „	acetondicarbonsa helyett acetondicarbonsav.
115.	„	fölül	6. „	$CO<\begin{matrix}NH.CO\\NH.CN\end{matrix}>C(OH)_2$ helyett $CO<\begin{matrix}NH.CO\\NH.CO\end{matrix}>C(OH)_2$
115.	„	fölül	16. „	$C_5H_4N_4N_3$ helyett $C_5H_4N_4O_3$
117.	„	alól	18. „	eryhrin helyett erythrin
123.	„	fölül	2. „	ketonalkoholoknak helyett ketonalkoholok
154.	„	alól	8. „	Phenol . . . helyett Phenol . . . $C_6H_5.OH$.
164.	„	fölül	2. „	$OH_3O.C_6H_4.COOH$ helyett $CH_3O.C_6H_4.COOH$.
167.	„	fölül	6. „	prophenylbenzolból helyett propenylbenzolból

Bevezetés.

A chemiának azt a részét, mely az igen nagyszámú szénvegyületeket tárgyalja s melyek közül nagyon sok az állati s növényi szervezetben található: *szerves* (orgánikus) *chemiának* nevezik. Ez utóbbi vegyületekről még a mult században azt tartották, hogy alkotó elemeikből mesterségesen elő nem állíthatók, mert azok az élő szervezetekben székelő sajátságos erő — az életerő — közreműködésével képződnek. Ezért e vegyületeket szerves (orgánikus) vegyületeknek nevezték, ellentétben az ásványi eredetűekkel, melyeknek mesterséges előállítását igen sok esetben ismerték. De az életerő hypothesise megdőlt 1828-ban, mikor Wöhler az élő szervezeten kivül, chemiai reakciókkal, tehát mesterségesen a carbamidot (hugyanyt) előállította. E felfedezést nyomban követte több más, az élő szervezetekben előforduló vegyületeknek mesterséges előállítása. A „szerves vegyület" elnevezés tehát manapság már inkább csak történelmi jelentőségű és e vegyületeknek külön tárgyalása is inkább csak didaktikai szempontból és rendkivül nagy számuk miatt indokolt.

Valamennyi ide tartozó vegyületnek tehát közös alkatrésze: a *szén,* ezenkivül leggyakrabban előfordul még bennök: *hidrogén*, *oxigén* és *nitrogén*. Ez alapon e négy elemi alkatrészt régebben *orgánogén*-elemeknek is nevezték. Elég gyakran találhatók bennök még a *kén* és a *foszfor,* ritkábban a többi elemi alkatrészek.

A szénvegyületek analizise és chemiai képletük megállapítása. *Lavoisier* már a XVIII. század végén pontos kisérleteivel kimutatta, hogy az állati és növényi

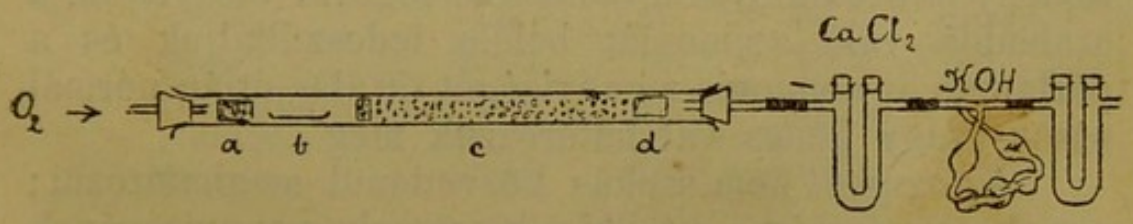
szervezetben található vegyületekből elégésükkor széndioxid és víz keletkeznek, miből azt állapította meg, hogy e vegyületekben szén és hidrogén van. E két elemi alkatrésznek minőségi kimutatását manapság legcélszerűbben úgy végezzük, hogy a kérdéses vegyületet száraz rézoxid fölöslegével összedörzsölvén, kémcsőben hevítjük s a fejlődő gázt mészvízbe vezetjük. Hevítéskor a szén és a hidrogén a rézoxid oxigénjével széndioxiddá, illetve vízzé egyesül. Széndioxidtól a mészvízben fehér zavarodás ($CaCO_3$) támad és egyidejűleg a kémcső hideg fala a lecsapodó vízcseppek miatt megharmatosodik. Ha a kérdéses vegyületből kémcsőben hevítéskor, rézoxid nélkül is, harmat képződik, akkor hidrogénen kivül még oxigén is van benne s ha ugyanekkor az égett toll szagára emlékeztető kellemetlen bűz is támad, ebből a nitrogén jelenlétére következtethetünk. A nitrogént azonban igen sok vegyületben arról ismerhetjük fel, hogy nátronmésszel* összekeverve hevítéskor ammonia-gázt fejleszt, melynek átható, kábító szaga van s a fölébe tartott vörös lakmuszpapirost megkékíti.

A szén és hidrogén mennyiségének meghatározása az említett kisérleti tényekre alapított eljárással történik és a meghatározás lényege abban áll, hogy az elégéskor képződő széndioxidot és vizet veszteség nélkül különkülön összegyűjtve megmérjük és azok súlyából, az *állandó súlyviszonyok* törvénye alapján, a szén és hidrogén mennyiségét kiszámítjuk. A nitrogént többnyire a *Kjeldahl*-féle módszerrel határozzuk meg s a kapott ammonia mennyiségéből számítjuk ki a nitrogén mennyiségét.

A *Liebig* által megállapított eljárás rövid foglalatja az, hogy a vizsgálandó anyagnak gondosan megszárított és lemért részletét kis platinacsónakba tesszük s az ú. n. *égetőcsőben* elégetjük. A nehezen olvadó üvegből készült égetőcső (l. rajz) egyik végében vörösrézdrótkéve *a* van, utána következik *b* platinacsónak, ezután hosszabb rétegben *c* darabos rézoxid; a csőnek másik

* A nátronmész úgy készül, hogy égetett meszet víz helyett tömény NaOH-oldattal oltunk meg s a tömeget beszáritjuk.

végében pedig ismét vörösrézdrót-kéve *d* van elhelyezve. Az égetőcsőnek platinacsónak felőli része, tisztítókészülékek közbeiktatásával, oxigén- és levegőgáztartóval van összekapcsolva. E tisztítókészülékek arra valók, hogy a gáztartókból vezetett gázokat teljesen széndioxidmentessé és szárazzá tegyék. — Az égetőcsőnek másik végéhez likacsos calciumchloriddal megtöltött U-alakú cső, ehhez pedig tömény káliumhidroxid-oldattal megtöltött Liebig-féle készülék s végül ismét egy U-alakú cső van kapcsolva, mely káliumhidroxiddarabkákkal van teletöltve. A likacsos calciumchlorid az anyag elégetésekor keletkező vízgőz, a káliumhidroxidos Liebig-féle készülék az ugyanakkor képződő széndioxid visszatartására s az utolsó U-alakú cső ellenőrzésül szolgál.



Az analizis végrehajtásakor az égetőcsövet a rézoxiddal együtt, erre alkalmas ú. n. égetőkemencében, elsőbben is vörösizzásig hevítjük s eközben a gáztartóból vezetett levegőárammal a készülékből minden nedvességet teljesen kiűzünk. Ezután betesszük a platinacsónakot a lemért anyaggal, az égetőcsőnek másik végéhez hozzákapcsoljuk az előbb említett U-alakú csövet stb., melyeket előbb pontosan lemértünk, s mialatt lassú áramban levegőt vezetünk a csövön át, a vizsgálandó anyagot is felhevítjük. Az égési termékek az izzó rézoxidon keresztül haladván, teljesen vízzé és széndioxiddá égnek el. A kisérlet vége felé a tökéletes égés elősegítése végett a gáztartóból oxigéngázt vezetünk át a készüléken. — Mikor a platinacsónakból az anyag teljesen eltünt, az egész készüléket levegőáramban kihűlni hagyjuk s végül az U-alakú csövet és a Liebig-féle készüléket megmérjük. Az U-alakú csőnek súlyszaporodása a képződött víz, a Liebig-féle

készüléké pedig a képződött széndioxid mennyiségét adja meg. Ha a kisérlet végrehajtása hibátlan volt, az ellenőrzésül szolgáló utolsó U-alakú cső súlya változatlan.

Hasonló eljárással történik az illékony vegyületek analizise is, azzal a módosítással, hogy ezeket kis üveggolyóban mérjük le, melynek mindkét oldalán hajszálcső van s melyet a csónakba helyezéskor, éles reszelővel megkarcolván, letörünk.

A *nitrogénnek* meghatározása, külön kisérletben, leggyakrabban a *Kjeldahl*-féle módszerrel akként történik, hogy a lemért anyagot tömény kénsavval főzve teljesen elroncsoljuk, amikor a nitrogén ammoniává, illetőleg a kénsav fölöslegétől ammonium-hidroszulfáttá alakul át. Az elroncsolásnál kapott sűrű folyadékot tömény nátriumhidroxid-oldat fölöslegével elegyítvén, a szabaddá váló ammoniát belőle ledesztilláljuk és a párlatban az ammonia mennyiségét titrálás útján normál sósav- vagy kénsavval határozzuk meg.

Az *oxigént* nem szokás közvetlenül meghatározni; annak mennyiségét a többi alkatrészek mennyiségének összegezése után a differenciából számmítjuk ki. Önként értődő dolog, hogy az analizisnek szigoruan pontosnak kell lennie, mert ellenkező esetben a differenciából számított oxigén mennyisége is hibás lesz. Ez okból minden alkatrészt kétszer szokás meghatározni s a kisérleti hibák határán belül jól megegyező két meghatározásnak középértékét veszik az illető alkatrész mennyisége gyanánt.

Az alkatrészek viszonyos mennyiségét, a kisérletek pontosságának megitélése végett, a vizsgált anyag 100 súlyrészére vonatkoztatva (%-okban) szokták a chemikusok kifejezni. E számításokat s a vegyületek képletének megállapítását pl. a carbamid analizisének eredményéből a következő módon végezzük: 0·5 gr. carbamidból pontos analizis útján 0·3670 gr. széndioxidot, 0·3019 gr. vizet és 0·2836 gr. ammoniát kapunk. Minthogy pedig az állandó súlyviszonyok törvénye értelmében 1 molekulasúlynyi széndioxidban ($CO_2 = 44$) mindig 12 súlyrész szén, 1 molekulasúlynyi

vízben ($H_2O = 18$) 2 sr. hidrogén és 1 molekulasúlynyi ammoniában ($NH_3 = 17$) 14 sr. nitrogén van: egyszerű arány segítségével kiszámíthatjuk a kapott széndioxid, víz és ammoniában, a szén, hidrogén és nitrogénnek mennyiségét.

A sokszoros súlyviszonyok törvénye szerint az alkatrészek százalékai arányosak lévén, az atómsúlyok egész számú sokszorosaival, további feladatunk megállapítani, hogy a vizsgált vegyület alkatrészeinek viszonyos mennyisége az atómsúlyok miféle sokszorosaival fejezhető ki. Az atomsúlyok sokszorosait kifejező számok viszonyát megkapjuk, ha az alkatrészek százalékait az illető atómsúlyokkal s az így kapott értékeket pedig a legkisebb közös osztóval elosztjuk. Szolgáljon példaként a carbamid analizisének alább összefoglalt kisérleti eredménye.

	Százalék A%	Atomsúly P	$\frac{A}{P}$	Egyszerűsített viszony
Szén	20·02	12	1·668	1·02
Hidrogén	6·70	1	6·700	4·11
Nitrogén	46·70	14	3·336	2·04
Oxigén	26·58	16	1·630	1·00

A harmadik rovatban foglalt hányadosoknak legkisebb közös osztója tehát 1·630, s ha most ezzel a hányadosok mindegyikét elosztjuk, a negyedik rovat számait kapjuk meg, melyek, mint látható, igen közel olyan viszonyban vannak, mint 1 : 4 : 2 : 1. Minthogy pedig a sokszoros súlyviszonyok törvénye értelmében az alkatrészek minden vegyületben atomsúlyaiknak egészszámú sokszorosai szerint foglaltatnak, e törvény feljogosít arra, hogy a közelítő törtszámok helyett az említett egészszámokat fogadjuk el az atomsúlyok sokszorosait kifejező számokul s hogy a csekély eltéréseket a kisérleti hibáknak tulajdonítsuk. Ennélfogva a carbamid chemiai képlete lesz: CH_4N_2O.*

A carbamid alkatrészeinek viszonyos mennyiségét azonban nemcsak a CH_4N_2O képlet, hanem ennek bár-

* E képletből ($CH_4N_2O = 60$) egyszerű arány útján kiszámíthatjuk a vegyület pontos százalékos összetételét s ezt a kisérletileg találttal összehasonlítva, megállapíthatjuk az egyes alkatrészek meghatározásában elkövetett kisérleti hibát is.

melyik sokszorosa, pl. $C_2H_8N_4O_2$, vagy $C_3H_{12}N_6O_3$ stb. is kifejezi. Úgyde a chemiai képletnek az atomsúlyok sokszorosainak összegével a molekulasúlyt is ki kell fejezniök. A carbamidnak kisérletileg megállapított molekulasúlya = 60,* e szerint ú. n. *tapasztalati* (empirikus) *képlete* csakis CH_4N_2O lehet, mert csakis e képletből számított molekulasúly (12 + 4 + 28 + 16 = 60) egyezik meg a kisérletileg talált molekulasúlylyal.

Az izomeria fogalma és a szerkezeti képlet levezetése. A vegyületek százalékos összetételéből és molekulasúlyából levezetett tapasztalati képlet kifejezi ugyan azt, hogy az illető vegyületben miféle elemi alkatrészek s milyen súlyviszonyban vannak, de nem ad felvilágosítást a vegyületek ama legfontosabb sajátságáról, hogy a vegyület chemiai átalakuláskor milyen gyökökre bomlik, vagy milyen gyökök egyesüléséből keletkezik. Már pedig a vegyületek chemiai szerkezete csakis e legfontosabb chemiai sajátság révén állapítható meg.

Egy példa fogja a mondottakat legjobban megvilágosítani. *Wöhler* előbb említett s úgyszólván korszakot alkotó felfedezésére a cyansavon végzett kisérletei közben jutott, amikor nemcsak azt állapította meg, hogy az ammoniumcyanátból hevítéskor képződő vegyület teljesen azonos a vizeletben található carbamiddal (hugyany) hanem, hogy bárha fizikai és chemiai sajátságaikban merőben különbözők, mind a kettőnek összetétele egyazon képlettel (CH_4N_2O) fejezhető ki. Az ilyen tapasztalati összetételükben megegyező, de fizikai és chemiai sajátságaikban különböző vegyületeket *izomer* vegyületeknek nevezik. Ezeken kivül vannak elég nagy számmal olyan vegyületek is, melyekben az elemi alkatrészek minősége és százalékos összetétele egyenlő, de egyiknek molekulasúlya kétszer vagy többször akkora, mint a másiké. Az izomer vegyületeknek ezt a fajtáját

* A gáz- és bomlás nélkül gőzzé alakítható vegyületek molekulasúlya tudvalevőleg gőzsűrűségeikből, az oldható vegyületekéi, pedig oldataik fagyáspontcsökkenéséből, forráspontjuk emelkedéséből vagy gőznyomásuk (tenzió) csökkenéséből állapítható meg.

polymer vegyületeknek nevezik. Ilyenek pl. a cyansav CONH és fulminsav $C_2O_2N_2H_2$.

Az izomer vegyületetek összetétele ugyanaz lévén, az izomeria okát másban nem kereshetjük, mint a vegyületet alkotó gyökök különböző kapcsolódás módjában. E nagyszámú vegyületek megjelölésére tehát a tapasztalati képlet nem elegendő. Az izomer vegyületek sajátságainak különféleségé csakis szerkezetük eltéréséből magyarázható meg, amiről az ú. n. *szerkezeti* (*szöveti*) *képlet* adhat világos képet.

Példaképpen lássuk, miként állapíthatjuk meg az ecetsavnak szerkezeti képletét, melynek tapasztalati képlete $C_2H_4O_2$.

1. Ha az ecetsav vizes oldatát nátriumhydroxiddal elegyítjük, akkor

$$\underbrace{H|C_2H_3O_2}_{\text{ecetsav}} + \underbrace{Na|OH}_{\text{nátr. hydroxid}} = \underbrace{Na(C_2H_3O_2)}_{\text{nátr. acetát}} + \underbrace{HOH}_{\text{víz}}$$

egyenlet szerint a nátrium az ecetsav-molekula egyrészével nátriumacetáttá egyesül, más szóval a nátrium az ecetsav-molekulában egy hidrogént helyettesitett, az ecetsav egy hidrogénje pedig a hydroxillal vízzé egyesült. Minthogy pedig a nátrium csak egy hidrogént képes az ecetsavban helyettesíteni, kétségtelen, hogy az ecetsav négy hidrogénje közül egyik egészen más szerepet játszik, mint a többi három. Ha e ténynek megfelelöleg az ecetsavat $H-(C_2H_3O_2)$ cserebomlási képlettel jelöljük, ez már többet fog kifejezni, mint a fennebbi tapasztalati képlet, mert e képletből kiolvashatjuk, hogy bizonyos chemiai átalakulásokban (cserebomlásokban) az ecetsavnak milyen atómcsoportjai vesznek részt.

2. Ha retortában egy molekulasúlynyi phosphorylchloridra ($POCl_3$) három molekulasúlynyi porrátört vízmentes nátriumacetátot, apró részletekben, óvatosan ráhintünk s végül a tömeget ledesztilláljuk, a szedőben színtelen, fojtó szagú folyadék, acetylchlorid gyül össze, a retortában pedig nátriumphoshát Na_3PO_4 marad vissza. Minthogy az acetychlorid megállapitott képlete C_2H_3OCl, világos, hogy az emlitett két vegyület a következő egyenlet értelmében hatott egymásra:

$$\underbrace{PO|Cl_3}_{\text{phosphorylchlorid}} + \underbrace{3C_2H_3O|ONa}_{\text{nátr. acetát}} = \underbrace{3(C_2H_3O)Cl}_{\text{acetylchlorid}} + \underbrace{PO\equiv(ONa)_3}_{\text{nátr. phosphát}}$$

E reakcióban tehát a chlór az acetylnak (C_2H_3O) nevezett gyökkel egyesült.

Ha most a kapott acetylchloridot vízbe csepegtetjük, rázás közben abban feloldódik, miközben sósav és ecetsav képződnek:

$$\underbrace{H|OH}_{\text{víz}} + \underbrace{C_2H_3O|Cl}_{\text{acetylchlorid}} = \underbrace{(C_2H_3O)-OH}_{\text{ecetsav}} + \underbrace{HCl}_{\text{sósav}}$$

A mondottak szerint tehát megállapítottuk azt, hogy az ecetsav az acetyl és hydroxyl gyökből áll, s hogy négy hydrogén atómja közül (az 1. kisérlet szerint) az egyik külön is helyettesíthető. Reakció képlete tehát C_2H_3O-O-H.

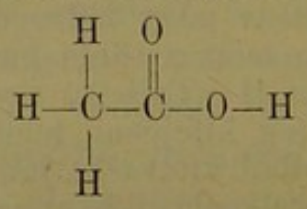
3. Végül vízmentes nátriumacetat és nátriumhydroxyd keverékét retortában erősen hevítjük, amikor éghető gáz — methán — fejlődik, melynek megállapított képlete CH_4 és a retortában nátriumcarbonat Na_2CO_3 marad hátra. A reakció egyenlete tehát:

$$NaOCO|CH_3 + H|ONa = CH_3-H + NaOCO-ONa$$

nátr. acetát — nátr. hydroxid — methán — nátr. carbonát

E reakcióban az acetylgyök (C_2H_3O) két összetett gyökre, a methyl (CH_3) és carbonyl (CO) gyökre bomlott fel, s ezek közül a methyl a hidrogénnel methánná, a carbonyl pedig két nátriumoxyllal (NaO) nátriumcarbonáttá egyesült.

Az alkatrészek megmaradásának tétele alapján e tényből az következik, hogy az ecetsav a methyl (CH_3), carbonyl (CO) és hydroxil összetett gyökök vegyülete, minek folytán reakció képlete $CH_3—CO—OH$. Alkalmazzuk most e kipuhatolt gyökökre s azután az egész vegyületre a vegyérték tételét. A szén négyvegyértékű lévén,* a methylgyök — $C\equiv H$ egyvegyértékű, a carbonylgyök $=C=O$ kétvegyértékű** a hydroxyl — $O—H$ egyvegyértékű, s minthogy a vegyérték tétele szerint minden vegyületben a gyökök egyenlő vegyértékekkel vannak egymással közvetlenül egyesülve, az ecetsav szétfejtett szerkezeti képlete:



A chemiai szerkezetnek az említett módon (részeire bontással) való kikutatását *analizisnek* nevezzük. Megállapíthatjuk azonban a szerkezeti képletet úgy is, hogy az illető vegyületet az öt alkotó gyökökből összetesszük. Ezt a módszert *szintezisnek* hívják.

* Bármely elemi gyök annyi vegyértékű, ahány hidrogén vagy chlór atommal képes egyesülni, egy molekula vegyületté. A szén négyvegyértékű elemi gyök, mert CH_4 vagy CCl_4-ben, négy H illetve négy Cl atommal van egyesülve.

** Két elemi gyökből álló *összetett gyöknek* vegyértékét legegyszerűbben szerkesztés útján úgy állapíthatjuk meg, hogy a benne lévő elemi gyökök vegyértékeit páronkint összekapcsoljuk; a fennmaradó vegyérték adja az illető összetett gyök vegyértékét. Pl. a hydroxilgyök OH egyvegyértékű összetett gyök, mert az O két vegyértéke közül csak egyet kapcsolt le az egyvegyértékű H; a CO (carbonyl) gyök pedig mint láttuk kétvegyértékű, mert benne a szén négy vegyértéke közül csak kettő van oxigénvegyértékkel lekapcsolva.

A példa kedvéért vezessük le a methylformiát (hangyasavas methyl) szerkezeti képletét szintezise útján. E vegyület — tapasztalati képlete $C_2H_4O_2$ ugyanaz lévén, mint az ecetsavnak — izomer az ecetsavval.

1. Ha nátriumhydroxidot huzamosabb ideig szénoxidáramban hevítünk, nátriumformiát (hangyasavasnátrium) képződik, olyan formán, hogy a két vegyértékű carbonyl (CO) gyök egyik vegyértéke a hidrogénnel másik vegyértéke pedig a nátriumoxyllal (NaO) egyesül:

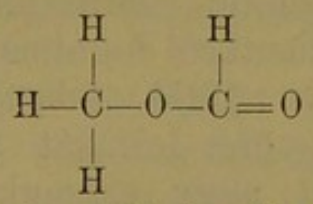
$$\underset{\text{szénoxid}}{CO} + \underset{\text{nátr. hydroxid}}{H-ONa} = \underset{\text{nátr. formiát}}{H-CO-ONa}$$

2. A nátriumformiátból sóskasavval való desztilláláskor hangyasav H—CO—OH kelekezik az által, hogy a sóskasav hidrogénje e sóban a nátriumot helyettesíti. S ha a tömény hangyasav és methylhydroxid (methylalkohol) elegyét zárt üvegcsőben huzamosabb ideig melegítjük, cserebomlás folytán víz és methylformiát képződnek:

$$\underset{\text{hangyasav}}{H-CO-OH} + \underset{\text{methylhydroxid}}{HO-CH_3} = \underset{\text{víz}}{HOH} + \underset{\text{methylformiát}}{H-CO-O-CH_3}$$

ami csak úgy történhetett, hogy a methylhydroxid hydroxilja a hangyasav hydroxl-gyökének hidrogénjével vízzé, a methylgyök pedig a hangyasav többi részével methylformiáttá egyesült.

A methylformiátban tehát a gyökök kapcsolódása egészen más, mint az ecetsavban, mert a methylformiátban a kétvegyértékű carbonylgyök (CO) egyik vegyértéke hidrogénnel (az ecetsavban azonban a methylgyökkel), a másik vegyértéke pedig az egyvegyértékű metoxylgyökkel ($-O-CH_3$) van közvetlenül egyesülve. E szerint a methylformiátnak szétfejtett szerkezeti képlete:



E két vegyületnek fizikai sajátságai teljesen eltérők s hogy chemiai sajátságaikban is mennyire különböznek egymástól, bizonyítja az, hogy ugyanazon harmadik vegyület (pl. NaOH) hatására különböző vegyületek keletkeznek belőlük. Így az ecetsavból a nátriumhydroxyd hatására:

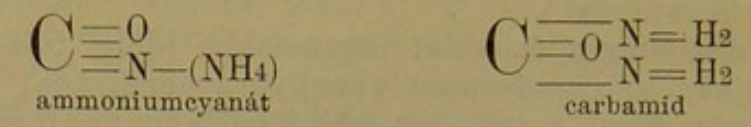
$$\underset{\text{ecetsav}}{CH_3COO-H} + \underset{\text{nátr. hydroxid}}{HO-Na} = \underset{\text{nátr. acetát}}{CH_3COONa} + \underset{\text{víz}}{HOH}$$

egyenlet értelmében víz és nátriumacetát; ellenben a methylformiátból ugyancsak NaOH hatására:

$$\underset{\text{nátr. hydroxid}}{Na-OH} + \underset{\text{methylformiát}}{CH_3-COOH} = \underset{\text{methylalkohol}}{CH_3OH} + \underset{\text{nátr. formiát}}{Na-COOH}$$

methylhydroxid és nátriumformiát képződnek.

Izomer vegyületek, mint előbb említettük, az ammoniumcyanát és a carbamid, utóbbiaknak megfelelő kisérletekkel megállapitott szerkezeti képlete:



ammoniumcyanát carbamid

A felhozott példákból is láthatjuk, hogy a szerkezeti képletek használata nemcsak indokolt, de az izomer vegyületeknek egymástól való megkülönböztetésénél mellőzhetetlen is.

Az izomeria esetein kivül, a szénvegyületek chemiai átalakulásainak kifejezésére igen sok esetben elégségesek az ú. n. *okszerű* vagy *racionális* képletek is. Az ecetsavnak ilyen racionális képlete például $H(C_2H_3O_2)$ és $(C_2H_3O)OH$, melyek közül az első azt a kisérletileg megállapított tényt fejezi ki, hogy az ecetsav négy hidrogénje közül egyik egészen más szerepű, az utóbbi pedig, hogy az ecetsav az acetyl- és hydroxil-gyökből áll. E képletek, bárha nem is fejezik ki az illető vegyület chemiai szerkezetét, de kétségtelenül többet mondanak, mint a tapasztalati képletek.

Tárgyunk további folyamán a szükséghez képest e képleteket is használni fogjuk.

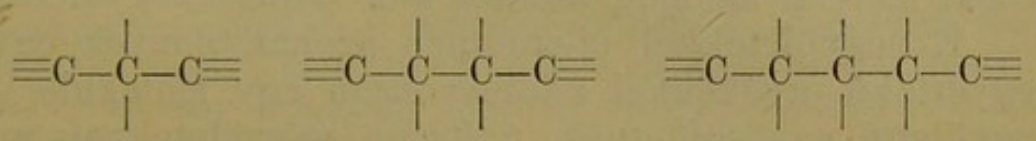
A szénvegyületekről általában. A szénvegyületek száma, mint előbb említettük, rendkivül nagy. Szédületes szaporodásukról fogalmat alkothatunk abból, hogy a szakirodalom 1903. február havában már a százezredik szénvegyület leirását ünnepelte. Sokféleségük és rendkivül nagy számuk a szénatom azon sajátságából magyarázható meg, hogy aránylag nagy, t. i. négyvegyértékű és a szénatomok egymással korlátlan számban és különféle változatban egyesülhetnek (kapcsolódhatnak).

Így pl. két szénatom egymáshoz kapcsolódhat legkevesebb 1—1 (I.), de kapcsolódhat 2—2 (II.), 3—3 (III.) vegyértékkel is. A szénatomok kapcsolódásának e különféleségét szimbolikusan következő módon tüntethetjük föl:

≡C—C≡	=C=C=	—C≡C—
I.	II.	III.
aethan	aethylen	acetylen

I. esetben, mint látható, két szénatomnak vegyértéke = 6, a II. esetben = 4, a III. esetben pedig = 2. Ha a felhozott példákban a szabad vegyértékeket H atomok telítik, akkor I. esetben C_2H_6 = aethán, II. esetben C_2H_4 = aethylén, III. esetben C_2H_2 = acetylénnek nevezett vegyületek képződnek.*

Három vagy több szénatom egyesülése szintén különféle változatban történhetik. Vegyük fel egyelőre azt a legegyszerűbb esetet, hogy három vagy több szénatom mindig 1—1 vegyértékkel kapcsolódik egymáshoz:



mely összetett gyökökben, ha a szabad vegyértékeket szintén H atomok telítik, C_3H_8 (propán), C_4H_{10} (quartán) és C_5H_{12} (pentán) összetételű vegyületek képződnek. Ilyen esetekben tehát a szénatomok láncszemek módjára kapcsolódnak egymáshoz s a láncban a két szélső szénatom mindig három vegyértékű, mert a szomszéd szénatomhoz csak egy vegyértékkel kapcsolódik; a közbülső szénatomok mindegyike pedig két vegyértéket fordít arra, hogy a lánc szemei együtt maradjanak; a közbülső szénatomok vegyértéke tehát mindig kettő.

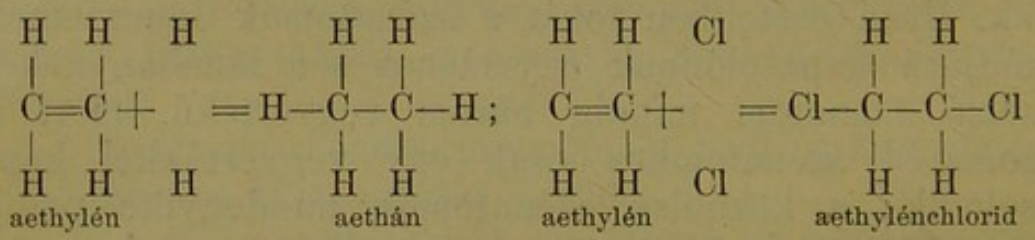
Mint a felhozott példákból láthatjuk, a legegyszerűbb kapcsolódás esetében két szénatomnak a vegyértéke = 6, három szénatomnak = 8, négynek = 10, ötnek = 12, vagyis egyenlő azzal a számmal, melyet kapunk, ha a szénatomok számát kettővel szorozzuk és a szorzathoz még kettőt adunk. Ha a vegyértéket v-vel, a szénatomok számát n-nel jelöljük, akkor a mondottakat a következő általános egyenlettel fejezhetjük ki:

$$v = 2n + 2.$$

* A mondottakból önként következik, hogy ha két szénatom 4—4 vegyértékkel kapcsolódik egymáshoz $C \equiv C$, ebben az esetben vegyérték nem maradván szabadon, más elemi gyökkel nem is egyesülhet.

Tudvalevő dolog, hogy a vegyületek között sok olyan van, mely addició* útján nem egyesíthető többé egyvegyértékű gyökökkel, az ilyen vegyületeket *telített* vagy *határvegyületeknek* nevezik. Ilyen pl. a methán CH_4, aethán C_2H_6 stb., melyekben a hidrogénatomokat részben vagy egészben pl. chlórral helyettesíthetjük ugyan, minek folytán pl. a methánból CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ és CCl_4 összetételű vegyületek keletkeznek, de sem a methánt, sem az aethánt stb. addició útján más egyvegyértékű elemi gyökkel nem egyesíthetjük. CH_4Cl, C_2H_6Cl, stb. összetételű vegyületek tehát nem létesíthetők, mert a methán, aethán stb. telített vegyületek.

E vegyületekkel ellentétben azokat, melyek egyvegyértékű gyökökkel addició útján egy molekula új vegyületté egyesülhetnek, *telítetlen* vegyületeknek nevezzük. Ilyenek pl. az aethylén C_2H_4, mely a keletkező hidrogénnel (status nascens) aethánná, vagy chlórral a napfény hatására aethylénchloriddá egyesül:



olyaténképpen, hogy az aethylén két szénatomjának egyik vegyértékpárja szétválik és az ilyen módon felszabadult két vegyérték, két hidrogén, illetve két chlóratommal egyesülvén, aethán, illetve aethylénchlorid képződik.

A telítetlen vegyületekre jellemző, hogy molekulájuk csaknem mindig 2, 4, vagy 6, szóval páros számú egyvegyértékű gyökkel egyesül. Az egyvegyértékű gyökpárok számát, mely a telítetlen vegyületnek telített (határ) vegyületté való változására szükséges, a *telítetlenség fokának (telítési képességnek is)* szokás

* Addiciónak (összegezésnek) nevezzük azt a chemiai átalakulást, mikor két vagy több test egyesülése révén valamely vegyületnek egyetlen molekulája képződik. Addició pl. a sósav képződése hidrogén és chlórból $H + Cl = HCl$, vagy az ammoniumchloridé ammoniából és sósavból $H_3N + HCl = H_4NCl$.

nevezni. A telítetlenség foka a telített vegyületekben természetesen = 0, a telítetlen vegyületekben pedig rendszerint igen egyszerű egész szám.

Ha a különböző telített és telítetlen vegyületekben összehasonlítjuk a benne levő elemi gyökök számát (n), a telítetlenség fokát (r) és az elemi gyökök vegyértékeinek (Σ) félösszegét (más szóval a vegyértékpárok számát), akkor e számértékek közötti összefüggést a következő egyenlettel fejezhetjük ki:

$$\frac{\Sigma}{2} + 1 = n + r$$

azaz: a vegyértékek félösszegé 1-gyel nagyobbítva, egyenlő a gyökök számának és a telítetlenség fokának összegével. Ezen egyenlet alapján bármely normális vegyületről — ha a megfelelő számértékeket behelyettesítjük — azonnal eldönthetjük, hogy telített vagy telítetlen-e?

Pl. a methánra CH_4 nézve lesz: $\frac{8}{2} + 1 = 5 + 0$; a methán tehát telített vegyület, mert benne $r = 0$.

Pl. az aethylénre C_2H_4 nézve: $\frac{12}{2} + 1 = 6 + 1$; vagyis az aethylén telítetlen vegyület, benne a telítetlenség foka = 1, s tényleg fennebb láttuk, hogy az aethylén (egy pár vegyértékkel) két atom hidrogén vagy chlórral képes közvetlenül egyesülni.

Első rész: Álifás (zsírnemű) vegyületek.

I. Szénhidrogének. $C_nH_{2n+2-2r}$.

Szénhidrogéneknek nevezzük mindazokat a vegyületeket, melyekben a szén csakis hidrogénnel van egyesülve. E vegyületeket teljes joggal tekinthetjük a szénvegyületek alapanyagainak, mivel a szénhidrogénekből, a hidrogénatomoknak más elemi gyökökkel vagy atomcsoportokkal való helyettesítése útján, a többi szénvegyületek igen könnyen leszármaztathatók.

Valamennyi eddig ismert és lehetséges szénhidrogénnek általános képlete $C_nH_{2n+2-2r}$. Szóval: a szénhidrogénekben a hidrogénatomok száma egyenlő a szénatomok számának kétszeresével, hozzáadva kettőt s levonva az összegből a telítetlenség fokának kétsze-

resét. Ez általános képletben tehát r-nek és n-nek értéke mindig valamely egész szám.

Ha r=0, megkapjuk a **Methán-sor** (telített vagy határszénhidrogének) általános képletét: C_nH_{2n+2}.

Ha r=1, megkapjuk az **Olefin-sor** szénhidrogéneinek általános képletét: C_nH_{2n}.

Ha r=2, megkapjuk az **Acetylén-sor** szénhidrogéneinek általános képletét: C_nH_{2n-2}.

Ha r=3, megkapjuk a **Válylén-sor** szénhidrogéneinek általános képletét: C_nH_{2n-4}.

Ha r=4, megkapjuk a **Dipropárgyl-sor** szénhidrogéneinek általános képletét: C_nH_{2n-6}.

Ha pedig e sorok általános képleteiben n-nek egymásután 1, 2, 3, 4, 5 stb. értéket adunk, megkapjuk a sorba tartozó egyes szénhidrogének képletét. Igy pl. a C_nH_{2n+2} általános képletből,

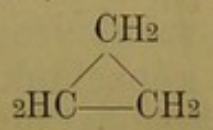
ha n=1, megkapjuk a sor 1-ső tagját: CH_4, a methánt
„ n=2, „ „ 2-ik „ : C_2H_6, az aethánt
„ n=3, „ „ 3-ik „ : C_3H_8, a propánt
„ n=4, „ „ 4-ik „ : C_4H_{10}, a quártánt
„ n=5, „ „ 5-ik „ : C_5H_{12}, a pentánt, s
így tovább.

Hasonlókép az Olefin-sor C_nH_{2n} képletéből,

ha n=2, megkapjuk a sor 1-ső tagját: C_2H_4, az aethylént
„ n=3, „ „ 2-ik „ : C_3H_6, a propylént
„ n=4, „ „ 3-ik „ : C_4H_8, a butilént, s
így tovább.

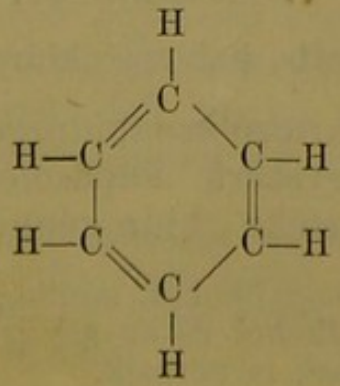
Az említett 5 sornak szénhidrogéneit, minthogy közöttük és a növényi, továbbá az állati zsirok között bizonyos összefüggést állapítottak meg, a zsír görög neve után *álifás* (zsírnemű) szénhidrogéneknek is nevezik. Az álifás szénhidrogének többnyire nyilt láncúak, azaz a szénatomok vegyértékeikkel láncszemek módjára vannak egymáshoz kapcsolva. És pedig a telített vagy határ-szénhidrogénekben, mint említettük, a közbülső szénatomok mindig egy-egy vegyértékkel kapcsolódnak egymáshoz, az olefinekben és a többi sorok tagjaiban pedig 2—2, esetleg 3—3 vegyértékkel is.

De a szénatomok nem csak nyitott lánc módjára, hanem zárt lánc- vagy gyűrűszerűen, más szóval végnélkül is kapcsolódhatnak egymáshoz. Az ilyen szerkezetű szénhidrogéneket a gyűrű görög neve után *ciklusos* szénhidrogéneknek nevezik. Ilyenek az úgynevezett *polymethylének*, melyeknek általános képlete teljesen megegyezik az aethylén-soréval, vagyis C_nH_{2n}, de minthogy ezek sem a keletkező hidrogénnel, sem a halogén elemekkel, az aethylén módjára, addició útján oly könnyen nem egyesülnek, föltételezzük, hogy a bennük rejtve lévő két vegyérték, a lánc két végén lévő két szénatomot köti össze, s ezért e két vegyérték csak nagyon erélyes chemiai behatásra nyilvánul. E föltevés szerint a polymethylének első tagjának, a **trimethylén**-nek C_3H_6 szerkezetét, melynek tapasztalati képlete teljesen ugyanaz, mint az aethylénsorba tartozó propyléné, a következőkép foghatjuk fel:



A mondottak szerint tehát az álifás szénhidrogének lehetnek nyilt láncúak vagy ciklusosak. Legnagyobb részük nyilt láncú, s az ezekből leszármaztatható vegyületek a legfontosabbak is.

A *dipropárgyl*-sorral C_nH_{2n-6} egyenlő általános képletűek a *benzol*-sor szénhidrogénei is. E sornak első tagja az, melyben n=6: a benzol C_6H_6. E szénhidrogénnek szerkezetére nézve Kekulének az a föltevése van leginkább elfogadva, hogy benne a gyűrűszerűen elhelyezkedő szénatomok váltogatva egy és két vegyértékkel vannak egymáshoz kapcsolva, ilyenformán:



A benzolt és származékait, az áromás olajok és gyantákkal való összefüggésük kapcsán *áromás* vegyületeknek is nevezik. Ezekről később, külön fejezetben szólunk.

A szénhidrogének elnevezése bizonyos elvek szerint történik. Igy a methán-sort az *án*, az olefin-sort az *én*, s még gyakrabban a régebbi *ylén* végződés jelzi. A methán-sor egyes tagjainak elnevezésére, a negyedik tagtól kezdve, a szénatomok számának megfelelő görög számneveket használjuk *án*, az olefineknél pedig *én*, vagy *ylén* végződéssel. E szerint a methán-sorban: C_4H_{10} quartán (v. bután), C_5H_{12} pentán, C_6H_{14} hexán stb., az olefin-sorban pedig C_4H_8 butén (v. butylén), C_5H_{10} pentylén (gyakrabban amylén) C_6H_{12} hexylén s így tovább. Az acetylén-sor tagjait, bárha ezeknél az *in* végződés az irányadó, inkább régi nevükön nevezik.

Ha a methán-sor szénhidrogéneiből 1, 2, 3, stb. hidrogénatomot elvéve képzelünk, a megfelelő vegyértékű szénhidrogéngyökökhöz* jutunk, melyeknek nevét az illető szénhidrogén nevéből képezzük, még pedig az egyvegyértékű gyököknél *yl*, a kétvegyértékűeknél *ylén*, a háromvegyértékűeknél *enyl* végződéssel. Igy pl. a methánból CH_4 származó 1, 2, 3 vegyértékű gyökök:

$$\underset{\text{methyl}}{-(CH_3)}, \quad \underset{\text{methylén}}{=(CH_2)}, \quad \underset{\text{methenyl}}{\equiv(CH)},$$

az aethánból C_2H_6 származók:

$$\underset{\text{aethyl}}{-(C_2H_5)}, \quad \underset{\text{aethylén}}{=(C_2H_4)}, \quad \underset{\text{aethenyl}}{\equiv(C_2H_3)}$$

stb.

1. Methán-sor.

Paraffinek. Telített-, határszénhidrogének. C_nH_{2n+2}.

E csoportba tartozó szénhidrogének telítettek, más szóval bennük egyszerű kapcsolódással a szénnek valamennyi vegyértéke hidrogénnel van egyesülve.

* E szénhidrogén-gyököket, minthogy ezek alkatrészei az alkoholoknak is, az alkohol és az anyag görög nevéből összevontan *alkyl* gyököknek is nevezik.

Minthogy e szénhidrogének erős chemiai reagensekkel szemben igen ellentállók, így pl. a halogen elemekkel közvetlenül nem egyesülnek, a salétromsav, chrómsav, kénsav, kaliumpermangánát alig vagy csak magasabb hőmérséken hat reájuk: ezért „parum affinis“ (csekély chemiai rokonságú) latin szavak nyomán *paraffinek*nek is nevezik őket.

E szénhidrogének molekulaképleteit, mint láttuk, megkapjuk, ha általános képletünkben C_nH_{2n+2} n-nek 1, 2, 3, stb. értéket adunk. De kiindulva a sor első tagjából a methánból CH_4, e sor 2-ik tagját: az aethánt C_2H_6, igen egyszerűen úgy is levezethetjük, ha a methánban egy hidrogénatomot az egyvegyértékű methylgyökkel (CH_3) helyettesítünk, s a 3-ik tagját: a propánt C_3H_8, ha az aethánban helyettesítünk egy hidrogénatomot methylgyökkel, s így tovább

CH_4	$CH_3—CH_3$	$CH_3—CH_2—CH_3$	$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$
methán	aethán	propán	quartán v. bután

Ha e sorban lévő tagok molekulájában a szén és hidrogénatomok számát összehasonlítjuk, azonnal szemünkbe ötlik, hogy minden tag egy atom szénnel és két atom hidrogénnel (vagyis CH_2-vel) többet tartalmaz, mint a közvetlenül előtte álló. Az ilyen sorokat, melyekben tehát az egymásután következő tagok CH_2-vel növednek a megegyezőség görög neve után *homolog*soroknak nevezzük.* De nemcsak összetételükben említett eme különbség (CH_2), hanem főképen még az is jellemzi a homolog sorokat, hogy egyes tagjai azonos kémhatások szerint képződnek és chemiai átalakulásaik is megegyezők. Sőt ha a homolog-sor szénhidrogéneiben egy vagy több hidrogénatomot, egy vagy több *ugyanazon* egyszerű vagy összetett gyökkel helyettesítünk, ugyanolyan összetételű vegyületek homolog-sora keletkezik. Így pl. ha a methán-sor egyes tagjaiban egy hidrogénatomot az egyvegyértékű chlor-

* Az olyan szénhidrogéneket, melyek különböző homolog-sorba tartoznak (pl. C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2), de molekulájokban a szénatomok száma egyenlő *izolog* szénhidrogéneknek s az ilyen sort *izolog*-sornak is nevezik.

atommal vagy az egyvegyértékű hydroxylgyökkel (OH) helyettesítünk, a

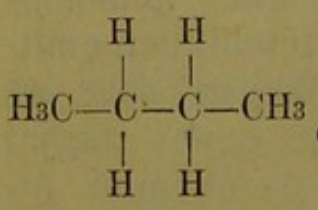
CH_4-ból	$CH_3—Cl$	illetve	$CH_3—OH$
C_2H_6-ból	$C_2H_5—Cl$	„	$C_2H_5—OH$
C_3H_8-ból	$C_3H_7—Cl$	„	$C_3H_7—OH$

stb. képletű vegyületek származnak, melyek mind homologok, nem csak azért, mivel összetételükben a különbség CH_2, hanem azért is, mert azonos kémhatások révén keletkeznek és ugyanazon chemiai behatásra teljesen megegyező változásokat szenvednek.

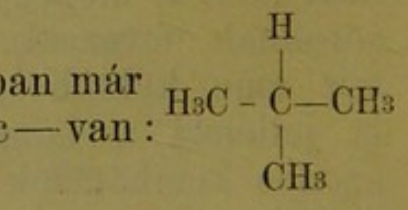
A szénvegyületeknek homologsorokba való foglalása azok tanulmányozását nagyon megkönnyíti, mivel a mondottak szerint, ha valamely homolog-sor egy-két tagjának képződési módját, nevezetesebb chemiai sajátságait részletesebben ismerjük, akkor a sor többi tagjára nézve is biztosan tájékozódhatunk. Sőt igen sok esetben ugyanazon homolog-sorba tartozó vegyületeknek fizikai sajátságaiban is olyan szabályos a változás, hogy az első tagnak fizikai állandójából (pl. forráspontjából) a többiekére is biztosan következtethetünk.

E sornak csaknem minden normális kapcsolódású tagját megtalálhatjuk a nyers kőolajban.

Normális kapcsolódásnak nevezzük az olyant, mikor a szénatomok egyenes, el nem ágazó láncot alkotnak. Pl. a normális quartán (bután) szerkezete:



míg az izoquartanban már elágazás — oldallánc — van:



Mesterséges úton különféle eljárásokkal készíthetjük őket, melyek közül a következőket említjük meg:

1. Ha az alkylgyökök jód vegyületét keletkező hidrogénnel (sósavból nátriumamalgám vagy cinkkel fejlesztve) redukáljuk pl.

$$\underset{\text{methyljodid}}{(C_2H_5)J} + H_2 = \underset{\text{aethán}}{C_2H_6} + HJ$$

2. Ha az alkoholokat tömény hidrogénjodid-oldattal kezeljük, pl.

$$\underset{\text{aethylalkohol}}{(C_2H_5)OH} + 2HJ = \underset{\text{aethán}}{C_2H_6} + HOH + J_2$$

3. Ha az organikus savak (ú. n. zsírsavak) kálium vagy nátrium sóit nátronmésszel hevítjük, pl.

$$\underset{\text{nátr. acetát}}{CH_3COONa} + NaOH = Na_2CO_3 + \underset{\text{methán}}{CH_4}$$

4. Ha az imént említett sókat elektrolizáljuk. Így a nátrium-acetát elektrolizisekor az anódon (positiv sarok) aethán, a katódon (negativ sarok) hidrogén válik le

$$\underset{\text{nátr. acetát}}{2CH_3COONa} = \underset{\text{aethán}}{CH_3 - CH_3} + 2CO_2 + H_2$$

5. Ha az alkylgyökök jódvegyületeit apró darabokra vágott fémes nátriummal beforrasztott üvegcsőben hevítjük:

$$\underset{\text{methyljodid}}{2(CH_3)J} + 2Na = \underset{\text{aethán}}{CH_3 - CH_3} + 2NaJ$$

Ez utóbbi reakció különös figyelemre érdemes azért, mert ennek segítségével a paraffinsor magasabb tagjait is előállíthatjuk akként, hogy különféle alkyljodidokat hevítünk fémes nátriummal. Így pl. e sor 3-ik tagját, a propánt, aethyljodid és methyljodidból:

$$\underset{\text{aethyljodid}}{(CH_3-CH_2)J} + \underset{\text{methyljodid}}{(CH_3)J} + 2Na = \underset{\text{propán}}{CH_3-CH_2-CH_3} + 2NaJ$$

a quartánt pedig propyljodid és methyljodidból:

$$\underset{\text{propyljodid}}{(CH_3-CH_2-CH_2)J} + \underset{\text{methyljodid}}{(CH_3)J} + 2Na = \underset{\text{quartán v. bután}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_3} + 2NaJ$$

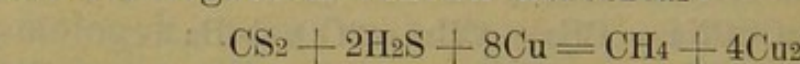
E sorozat legfontosabb tagja a:

Methán (mocsárgáz, bányagáz) CH_4, mely sok helyen található a természetben. Kevés nitrogén és széndioxiddal elegyedve mocsarak, tavak iszapjából is felbuborékol, s mint a korhadás eredménye, valószinűleg bizonyos hasadó gombák közreműködése folytán képződik. Sok helyen a föld mélyéből ömlik ki; hazánkban, főleg Bázna-fürdőn, Hévvizen, Kis-Sármáson (óriási mennyiségben, naponként 850,000 m^3), Püspökladányban és Mezőhegyesen;* utóbbi két helyen világításra is felhasználják. A Kaukázusban Baku környékén a föld repedéseiből kiáramló methán régtől fogva ég (öröktűz, szenttűz). Előfordul legtöbb szénbányában (bányagáz), az állatok bélgázaiban, a nyers petroleumban. Igen magas hőmérsékleten végbemenő bomlás (száraz

* Vizsgálataim szerint (Magyar Chem. Folyóirat, 1902. 165) a mezőhegyesi gázban 92·05 térfogat %; a püspökladányiban Muraközy (Földtani Közlöny, 1887) szerint 83·64 térfogat % methán van.

desztilláció) folytán képződik a növényi anyagokból, ezért a világítógáznak egyik sohasem hiányzó alkatrésze.

Szintézis útján úgy készül, hogy hidrogénsulfidgáznak és széndisulfidgőznek elegyét, porcelláncsőben, izzó rézforgácson vezetik keresztül:



$$CS_2 + 2H_2S + 8Cu = CH_4 + 4Cu_2S$$

Rendszerint azonban vízmentes nátriumacetát és nátronmész keverékének hevítése útján állítják elő. (. . . l.)

A methán színtelen és szagtalan gáz, sűrűsége körülbelül félakkora, mint a levegőé (0·559). Vízben vagy alkoholban igen kis mértékben oldódik, —82° C-on 55 atm. nyomással színtelen folyadékká sűríthető. Meggyújtva gyengén világító, kékes lánggal ég. Elégséges levegővel elegyedve,* ha egy ponton meggyúl, rendkivül hevesen robban és borzasztó rombolásokat végezhet (bányagáz). Két térfogat chlórral elegyítve, már a napfényen szénkiválás közben explodál.

A methán-sor három első tagjának izomerje nincs, de a quartánnak (bután) két, a pentánnak három izomerjét ismerjük s ettől kezdve az izomer szénhidrogének száma rohamosan nő, így a hexánnál a lehető izomeriák száma 5, a heptánnál 9, az octánnál 18 és a tridecánnál $C_{13}H_{28}$ már 802. A normális kapcsolódású szénhidrogének közül 29-et, az izomerek közül pedig 21-et ismerünk. A sornak eddig ismert legmagasabb tagja a dimyricyl $C_{60}H_{122}$. A sor négy első tagja gáznemű, a pentántól kezdve a pentedecánig ($C_{15}H_{32}$) + 10° felett folyósak, a hexadecántól ($C_{16}H_{34}$) kezdve pedig szilárd halmazállapotuak és főképpen a nyers kőolajban és az ozokeritben (földiviasz) találhatók.

* A levegővel elegyített methán $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$ egyenlet értelmében ég el a meggyújtáskor. Minthogy a gázalakú testekre vonatkozó egyenletekben a molekulaképlet együtthatói (a Gay-Lussac-Avogadro-törvény értelmében) a vegyülő térfogatok viszonyát is kifejezik, az emlitett egyenletből az is kiolvasható, hogy legtökéletesebb az égés, ha 1 térf. methán 2 térf. oxigénnel (= 10 térf. levegő) volt elegyedve.

Kőolaj vagy petroleum. A petroleum sok helyen található, úgy a régibb, mint az újabbkori rétegekben. Petroleumban leggazdagabb területek vannak: a Kaukázus déli lejtőjén, Baku környékén és Észak-Amerikában (Pensylvania, Kanada), továbbá Galiciában, Németországban, Romániában; hazánkban is itt-ott előfordul, de mindenütt csekély mennyiségben. Képződésének körülményei még teljesen felderítve nincsenek, noha valószinűnek látszik az a föltevés, hogy a petroleum inkább állati eredetű, amit Englernek az a kisérleti ténye is támogat, hogy halzsírból nagy nyomás alatt és magas hőmérséken sikerült az amerikai petroleuméval megegyező összetételű testet előállítani. A nyers petroleum legtöbbször sárgásbarna színű és zöldesen fluoreszkáló folyadék, melynek fajsúlya 0·8—0·9. Közvetlenül világításra nem lévén alkalmas, desztillálással és mosással tisztítják, ami úgy történik hogy a nyers petroleumot kazánban melegítik és a különböző hőfokokon átpárolgó részleteket külön edényekben fogják fel, más szóval szaggatott (frakcionált) desztillációval finomítják. Ilyenkor belőle különféle technikai célokra szolgáló termékeket kapnak. Már közönséges hőmérséken és egy atm. nyomás alatt elillanak belőle a gáznemű szénhidrogének, ú. m. a methán, aethán, propán és quartán. Desztilláláskor az egyes termékeket forráspontjuk szerint osztályozzák. Desztillálás kezdetén a megsűrűsített gőzökből az ú. n. *rhygolént* vagy *cymogént* kapják, mely körülbelül 0°-on forr és érzéstelenítésre, továbbá jéggyárakban alacsony hőmérséklet létesítésére használják. A többiből három részletet választanak el. I., a 40°—150° között átdesztillálható részlet tartalmazza a *benzin-féléket*. II., a 150°—300° között átpárolgó részlet a világításra való *világító olajat* (kerozint) és végül a maradékból 300° fölött ledesztillálják az ú. n. *nehéz-olajokat*, melyek lehűtve részben meg is szilárdulnak. A világító-olaj mennyisége a különféle nyers petroleumban különböző, a pensylvaniaiban kb. 39%, a kaukázusiban 37·2% van belőle és csakis alapos tisztítás (raffinálás) után válik világításra alkalmassá. E célból először is mintegy

1·5%-nyi tömény kénsavval összerázzák, mely a festőanyagokat roncsolja szét, azután nagynyomású levegővel kiűzik belőle a könnyebben illó és gyulékony elegyrészeket s végül másodszor is átdesztillálják. A kéntartalmú elegyrészektől réz- vagy vasoxiddal való hevítéssel tisztítják meg.

Nagyon fontos dolog, hogy a világításra való petroleum alacsonyabb forráspontú szénhidrogénektől lehetőleg mentes legyen, mert ellenkező esetben a láng becsapódhat az olajtartóba s veszedelmes robbanásokat okozhat. Ezért törvényeink sem engedik meg az olyan olajnak forgalombahozatalát, melynek lobbanási pontja* 21 C° alatt fekszik. A jó petroleum ennélfogva nem gyúl meg, ha abból keveset kis porcellán csészébe öntve, felületét gyujtófa lángjával érintjük, sőt a gyujtófa el is alszik, ha belemártjuk.

A benzin-félékből frakcionált desztilláció útján különböző mennyiségű és forráspontú termékeket kapnak: *a)* a *petroleumaethert* vagy *gázolint*, melynek fajsúlya 0·67 és 40°—70° között forr, s melyet különféle anyagok (zsíros olajok, némely gyanták) feloldására és alkalmas szerkezetű lámpásokban világításra is használnak. *b)* a *benzint*, melynek legnagyobb része hexán és heptánból áll (fs. = 0·7, fp. = 70°—90°). A benzinnek levegővel kevert gőze a meggyujtáskor igen hevesen robban; a robbanás energiáját alkalmas szerkezetű gépekben munka végzésére fordítják s vele forgalmi eszközöket (automobilokat) és mótorokat hajtanak. A háztartásban általánosan pecsétek tisztítására használják. *c) ligroint*, mely főleg heptán és octán elegye (fs. = 0·73, fp. = 90—120° C), megfelelő szerkezetű lámpásokban szabadban való világításra használják. *d) tisztító olajat* (fs. = 0·74, fp. = 130°—160°) gépek tisztítására, lakkfélék és firniszek készítésére alkalmazzák.

A 300° felett átdesztilláló nehéz olajokból készítik a különféle fajtájú kenőolajokat, tengelykenőcsöt, továbbá a vazelint és paraffint. A *vazelin* vajlágyságú;

* Lobbanási pont az a hőfok, melyen a petroleumból meggyujtható gőzök fejlődnek.

a levegőn nem avasodik meg, ezért kenőcsök készítésére igen alkalmas. A *paraffin* a 300° felett átdesztilláló részletből, a kihüléskor kiválik; de készítik némely barnaszénféleségek lepárlásakor kapott sűrű folyadékból is. Természetes nyers anyaga az ozokerit (cerezin). Megtisztítása származásától függően különféle módon történik.* Tisztán vagy stearinnal keverve gyertya készítésére, fa konzerválására, hordódongák és téglák vízhatlanná tételére használják.

Alkalmas barnaszénféleségek lepárolása útján kapják az ú. n. *szolárolajat*, mely hasonlít ugyan a világító petroleumhoz, de vele nem azonos s csak jó szerkezetű lámpában használható. A jól ismert *aszfalt* vagy földszurokról, mely majdnem tisztán fordul elő a Holt-tenger medencéjében és a trinidádi aszfalttóban, az a nézet, hogy az a paraffin-sor magasabb olvadáspontú tagjainak oxidációs terméke. Az aszfaltot útak, padlók, fedéllemezek készítésére, falak vízhatlanná tételére stb. használják.

2. Aethylén-sor. Olefinek. C_nH_{2n}.

Minthogy az olefinekben minden atom szénre mindig két atom hidrogén jut, e sorba tartozó valamennyi szénhidrogénnek százalékos összetétele is tökéletesen egyenlő; bennök tehát 85·71% szénre mindig 14·29% hidrogén esik.

Az olefinek fizikai sajátságaikban a telített szénhidrogénekhez hasonlók,** vannak közöttük gázneműek, folyósak és szilárdak. Chemiai sajátságaik közül igen jellemző, hogy — a paraffinektől eltérően — más testekkel közvetlenül (addició útján) egyesülnek s ezt abból magyarázhatjuk meg, hogy bennök két széna-

* A nyers petroleum vagy a barnaszén lepárlási termékeiből kapott nyers paraffint, a hozzá elegyedett olajos részekből desztillálással választják el és kénsavval, majd nátriumhydroxiddal való megtisztítás útján kisajtolják vagy kicentrifugálják. (Op. = 45—80°, fs. = 0·869—0·943).

** A három: első aethylén, propylén és butylén (quartén) gázneműek, az amyléntől (C_5H_{10}) kezdve folyósak, a magasabb tagok C_6H_{12}-től kezdve szilárd halmazállapotúak.

tomot egy pár vegyértékkel több fűzi össze, mint a mennyi összekapcsolásukra feltétlenül szükséges, ennek folytán bizonyos chemiai reakciókban két vegyérték felszabadulhat anélkül, hogy a lánc megszakadna. Ezért a keletkező hidrogénnel egyesülve, a megfelelő telített szénhidrogén keletkezik belőlük, (pl. az aethylénből aethán s így tovább). Közvetlenül egyesülnek a halogen elemekkel, továbbá a haloid savakkal, (különösen a HJ és HBr-dal), valamint a kénsavval is. Erélyes oxidáló anyagok hatására pedig kétvegyértékű alkoholokká alakulnak át, melyekről később lesz szó. Az olefinek közül az izomerekkel együtt eddigelé mintegy 110 tagot ismerünk.

E sornak szénhidrogénei között már több az izomer alak, mint a paraffinek között. Szerkezetüket tekintve *normálisoknak* nevezzük azokat, melyekben a szénatomok láncszerűen úgy vannak egymáshoz kapcsolva, hogy a lánc végén levő első szénatom és az utána következő között van kettős kapcsolódás. A nem normálisokat *„pseudo“* vagy *„izo“* jelzővel különböztetjük meg a normálisoktól. Így pl. a három izomer butylén szerkezetét a következő képletek tüntetik elő:

$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$; $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$; $(CH_3)_2{=}C{=}CH_2$

butylén (normális) — pseudobutylén (szimmetriás) * — izobutylén (aszimmetriás) *

melyekből, eltérőleg chemiai szerkezetük miatt, ugyanazon gyökkel való helyettesítéskor különböző chemiai sajátságú vegyületek képződnek.

Olefinek képződnek, a paraffinekkel együtt, a fa, barnaszén és némely szénvegyületek száraz desztillációjakor, ezért a világítógázban és némelyek a kőszénkátrányban is találhatók.

Aethylén. (Elayl vagy olajképző gáz.) C_2H_4. Színtelen, édeskés szagú gáz, mely főképen a kőszénből készült világítógázban található (4—5%). Vízben kis

* Szimmetriásnak nevezzük azért, mert e vegyületet úgy foghatjuk fel, mint az aethylénnek $CH_2 = CH_2$ olyan helyettesítési termékét, melyben mind a két szénatomon egy-egy hidrogénatom a methylgyökkel (CH_3) szimmetriásan van helyettesítve. Az izobutylén aszimmetriás, mert ez az aethylén olyan származékának tekinthető, melyben mind a két hidrogénatomnak helyettesítése methylgyökkel, ugyanazon szénatomon történt.

mértékben, alkohol és aetherben könnyen oldódik és 0^0-on 42 atm. nyomással folyadékká süríthető. Könnyen oldódik tömény kénsavban is, de ilyenkor $C_2H_4 + H_2SO_4 = (C_2H_5)HSO_4$ egyenlet szerint aethylhydrosulfát (ú. n. aethylkénsav képződik belőle. Meggyujtva erősen világító lánggal ég és 3 térfogat oxigénnel (=15 térf. levegő) keverve a meggyujtáskor igen hevesen felrobban.* Chlórral igen könnyen aethylénchloriddá $C_2H_4Cl_2$, olajszerű vegyületté, egyesül. E sajátsága után kapta az olajképzőgáz nevet s a sorozat *olefin* neve is ettől származik.

Az aethyléngázt közönségesen úgy készítik, hogy tömény alkoholnak és kénsavnak elegyét lombikban hevítik, amikor a keletkezett aethylhydrosulfát aethylénre és kénsavra bomlik szét.

Az olefinek mesterségesen különféle módon készíthetők, így némely kétvegyértékű karbonsavak kaliumsójából elektrolizis útján (pl. az aethylén a borostyánkősavas kaliumból), továbbá, ha a methán-sor egyveértékű alkoholjait erélyes vízelvonó anyagokkal (H_2SO_4, P_2O_5 stb.) melegítjük.

3. Acetylén-sor. C_nH_{2n-2}.

E sornak eddigelé mintegy 60 tagját ismerjük, az izomer tagokkal együtt. Molekulaképletük C_2H_2 és $C_{20}H_{38}$ között változik. Vannak közöttük gázneműek (a három első tag)** továbbá folyósak és szilárdak is. Meggyujtva kormozó lánggal égnek. A keletkező hidrogénnel, továbbá a halogénekkel, haloid savakkal, kénsavval stb. egyesíthetők.

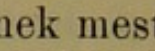
E sor szénhidrogénei nagyobb mértékben telítetlenek, mint a olefinek, mivel bennök két szénatom 3—3 vegyértékkel van egymáshoz fűződve, bizonyos chemiai reakciókban tehát két pár vegyérték szabadulhat fel anélkül, hogy a lánc megszakadna, ennél fogva mint négyvegyértékű gyökök létesíthetnek addiciós termékeket.

Igen jellemző sajátsága az acetylén-sor szénhidro-

* $C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O$ egyenlet értelmében.

** U. m. az acetylén C_2H_2, allylén C_3H_4, aethylacetylén C_4H_6.

géneinek, hogy könnyen polymerizálódnak, melynek aromás vagy ciklusos szénhidrogén az eredménye. Így pl. az acetylénből gyenge vörös izzáson polymerizálódás folytán benzol is képződik:



$$3C_2H_2 = C_6H_6$$

Az ide tartozó szénhidrogének mesterségesen többféle módon előállíthatók s képződnek a szén- és a fafélék száraz desztillációjakor.

Acetylén, C_2H_2. A tiszta acetylén színtelen, kellemes aetheres szagú gáz, mely 1^0-on 48 atm. nyomással folyadékká sűríthető. Vízben igen kis mértékben oldódik, valamivel könnyebben alkoholban vagy aetherben, legjobban acetonban.* Meggyujtva erősen kormozó, de alkalmas gázégetőn kibocsátva rendkivül erős fényű lánggal ég. 2·5 térf. oxigénnel, vagy 12 térf. levegővel keverve, a meggyujtáskor rendkivül hevesen elrobban,** mivel az acetylén endothermikus, más szóval olyan vegyület, mely képződésekor kivülről energiát vesz fel, s ennek folytán az égés reakcióhője igen nagy. Nagy robbantó ereje miatt az explozió még akkor is bekövetkezik, ha a gázelegyben az acetylén mennyisége csekély s minden olyan elegye explodál, melyben 3—82 térf. %-ig terjedő mennyiségű acetylén van. Zárt edényben hevítve már vörös izzáson polymerizálódik, de ha nagyobb tömegű más gázzal, pl. hidrogénnel van elegyedve, magasabb hőmérsékletet is kibir. Igen magas hőmérsékleten nagyobb nyomás alatt, vagy elektromos szikrák hatására szénre és hidrogénre bomlik.

Az acetylénben a hidrogénatomok különféle fémekkel helyettesíthetők. Ezek közül fontosabbak a *cálciumcárbid* CaC_2 és a *cuproacetylén* Cu_2C_2, mely utóbbi a levegőn már 60^0 alatt is felrobban és képződik akkor, ha az acetylén rézre hat, kiváltképpen ha az acetylén nedves, vagy ha ammoniával vagy más gázzal van szennyezve. E sajátsága miatt az ace-

* Egy lit. aceton a szoba hőmérsékletén, 1 atm. nyomás alatt 25 térf. acetylént abszorbeál.

** $C_2H_2 + 5O = 2CO_2 + H_2O$ egyenlet szerint.

tylén alkalmazásánál kiváltképen ügyelni kell arra, hogy az vörösrézzel vagy sárgarézzel ne érintkezzék.

Az acetylént Davy fedezte fel 1836-ban. Berthelot 1860-ban kisérletileg bebizonyította, hogy a szén igen magas, a Volta-féle ív hőmérsékletén, hidrogénnel közvetlenül egyesíthető.* Sokáig azt tartották, hogy a szénhidrogének közül csakis az acetylén állítható elő közvetlenül szénből és hidrogénből, de most már tudjuk, hogy az említett magas hőmérsékleten acetylén mellett kismennyiségű methán is képződik. Acetylén képződik általában, véve minden szént és hidrogént tartalmazó gáz tökéletlen égése, vagy magas hőmérséken történő bomlásakor, ennek folytán előfordul a világítógázban is, mintegy 0·06—0·07 térf. %.

Az acetylént manapság főképpen világításra használják. Nagyban való előállítása cálciumcárbidból** történik, mely víztől a következő egyenlet értelmében bomlik:

$$CaC_2 + 2H(OH) = C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

Erre a célra különféle szerkezetű fejlesztőket használnak, s az acetylént meg is tisztítják, mivel a gyári cálciumcárbid szennyezéseiből kevés foszforhidrogén, kénhidrogén, ammonia stb. fejlődhet.*** Az acetylénvilágítás kiváló előnyei, hogy a láng fénye igen erős; az egészségre nem ártalmasabb, mint más szénhidrogén; a szabadon égő lángok között a legkevesebb oxigént fogyaszt, legkevesebb vízgőzt és széndioxidot termel és hőkisugárzása aránylag csekély; a szemet nem fárasztja ki, mivel fénye nem nyugtalan s erőssége állandó.

Világítógáz. Így nevezik főképpen a kőszénből száraz desztilláció útján kapott gázkeveréket, de vilá-

* Kisérlete abból állott, hogy nagyobb üvegtekében, állandó hidrogéngáz-áramban, szénsarkok között Volta-féle ívet állított elő.

** A cálciumcárbidot 1892 óta gyárilag úgy készítik, hogy égetett mész és szén keverékét elektromos kemencében (3000° fölé) hevítik. $CaO + 3C = CaC_2 + CO$

*** De a szokásos eljárásokkal teljesen megtisztítani nem lehet, ezért a cálciumcárbidból fejlesztett acetylén mindig igen kellemetlen szagú.

gító lánggal égő gázkeverék készíthető ezenkivül különféle testekből, így pl. fából (fagáz), turfából (turfagáz), petroleummaradékból (olajgáz), vízből (vízgáz), csontokból, zsiradékokból stb.

A kőszéngázt Becher fedezte fel a XVII. században, de gyakorlati fontosságát csak 1792-ben ismerték fel, mikor az angol *William Murdoch* házát gázvilágításra berendezte. Utcai világításra 1812-ben Londonban alkalmazták s azóta óriási mértékben elterjedt.

Világítógáz gyártására az olyan kőszén a legalkalmasabb, mely sok hidrogént és kevés oxigént tartalmaz, mivel az ilyen szolgáltat legtöbb oxigénben szegény és szénben gazdag gázt. Ilyenek a jó minőségű kokszolható (tapadó) kőszenek. A szénfajták között tehát legkiválóbb e tekintetben az angol kännelszén, de mivel ez napról-napra drágább lesz, a rosszabb minőségű kőszenet kevés kännelszénnel vagy barnaszénnel keverve használják gázgyártásra.

A kőszénből száraz desztillációkor gázok, megsüríthető gőzök távoznak el (kátrány)* és grafitszínű szén marad vissza (retortaszén). A gáznemű részben vannak: 1. nem világító, de éghető gázok, ú. m. hidrogén, methán és szénoxid; 2. világító ú. n. nehéz szénhidrogének, ú. m. aethán, aethylén, benzol, acetylén, naphtalin s ezeknek homologjai; 3. tisztátalanságok, ú. m. vízgőz, széndioxid, nitrogén, ammonia, kénhidrogén, cyan vegyületek stb. 100 kg. gázszén átlagosan 27—30 m^3 világítógázt, 5—6 kg. kátrányt, 60—70 kg. kokszot a és 6—8 kg. gázvizet** ad.

A világítógáz gyártásának rövid foglalatja a következő: a kőszenet vas, vagy még célszerűbben chamotte retortákba teszik s alkalmas kemencékben egymás mellé és egymás fölé

* A kőszénkátrány 1·1—1·2 fajsúlyú, fekete folyadék, melyben főleg az aromás vegyületek csoportjába tartozó szénhidrogének, kén- és nitrogén-tartalmú vegyületek találhatók, ezért manapság a chemiai iparnak egyik legbecsesebb nyers anyaga. Belőle pompás színű festékek, gyógyszerek, illatszerek stb. készülnek.

** A gázvizet, mely különféle ammoniumsókat, főleg ammoniumcarbonatot tartalmaz, ammoniumsókká dolgozzák fel.

befalazva, gáztűzzel fehér izzásig hevítik. A légmentesen elzárt retortákból fejlődő gázok és gőzök a retorta felső részén lévő gázvezetőcsövön át egy közös csőbe *(kátrányfogóba)* kerülnek, melyből a megsűrűsödött kátrányt időközönként lebocsátják. A kátrányfogóból a meleg gáz a hűtőbe *(kondenzátor)* jut, ahol a többi kátrányos részek és ammoniatartalmú víz *(gázvíz)* is lecsapódik. Innen a gázt, hogy az egészségre ártalmas égési termékeket fejlesztő (kénhidrogén, cyanvegyületek) és a láng világító képességét csökkentő (ammonia, széndioxid) szennyezésektől megtisztitsák, a mosókba (*skrubber*) s azután a *tisztítószekrényekbe* vezetik. A *mosók* kokszszal megtöltött magas tornyok, melyekbe felülről gázvíz vagy tiszta víz csurog, a gáz pedig alulról vezettetik be, minek folytán a gáz minden vízben oldható tisztátalanságtól megszabadul. A *tisztítószekrényekben* a H_2S visszatartására ma már a Laming-féle keverék helyett, mely vasgálicból, fűrészporból és oltottmész fölöslegéből készül, a természetben mocsárérc néven előforduló vashydroxidot használják:

$$Fe_2O_3.3H_2O + 3H_2S = Fe_2S_3 + 6H_2O$$

A levegő oxigénjével érintkezve a vasvegyület a következő módon regenerálódik:

$$Fe_2S_3 + 3O + 3H_2O = Fe_2O_3 + 3H_2O + 3S$$

A teljesen megtisztított gáz ezután vaslemezekből készült nagy gáztartóba gyűl össze és innen a gáztartó nyomása folytán az utcai és házi vezetékekbe jut.

A világítógáz (sűrűsége: $S_1 = 0{\cdot}4—0{\cdot}5$) chemiai összetétele a gyártáshoz használt kőszén, a hőmérséklet és a retortákban uralkodó nyomástól függően más és más, átlagosan van benne 46·20 térf. % hidrogén, 34·02% methán, 8·88% szénoxid, 5·09% „nehéz szénhidrogének“ (aethylén, propylén, acetylén és benzolgőz), 3·01% széndioxid, 2·15% nitrogén és 0·65% oxigén.

Közönséges lángzókban elégetve a világítógáznak világító ereje onnét van, hogy a nehéz szénhidrogének a lángban elbomlanak s a kiváló és nem illó szénrészecskék a láng hevétől fehér izzásig felhevülnek. Ez okból az olyan világítógázhoz, melyben elegendő nehéz szénhidrogén nincsen, ezeknek gőzét mesterségesen hozzáelegyítik (karburálják). E célból a szénben szegény világítógázt nagyobb edényeken vezetik keresztül, melybe petroleumaethert vagy még inkább benzolt permeteznek. A láng fénye természetesen még erősebb lesz, ha a kellő mennyiségű levegővel kevert,

tehát igen magas hőmérsékletű lángban (színtelen, Bunsen-féle láng) nem illó, de intenziv fényt kilövelő testeket hevítünk. Ilyenek az ú. n. ritka fémek oxidjai s ezek között legkiválóbb a körülbelül 1—2% ceriumoxidot tartalmazó thoriumoxid. Ezen alapszik az Auer-féle fény, melynek legfontosabb része, az *izzótest* úgy készül, hogy a gyapotból való hengeralakú szövetet („harisnya") 1—2% ceriumnitrátot tartalmazó thoriumnitrátoldattal impregnálják s azután kihevítik, amikor mind a két vegyületből a megfelelő oxidok képződnek. Az Auer-féle világításnak az erős fényen kivül kiváló előnye az, hogy igen kevés gázt fogyaszt s valamennyi lánggal égő világító anyag között legkevesebb széndioxidot és vízgőzt termel.

A levegővel elegyedett világítógáz a meggyujtáskor felrobban, ami már sok szerencsétlenségnek volt az okozója. Leghevesebb a robbanás akkor, ha 1. térf. gáz körülbelül 6. térf. levegővel van elegyedve. Ha a gázelegyben a világítógáz mennyisége 5. térf. % alatt vagy 30% fölött van, nem explodál. A robbanás energiáját alkalmas szerkezetű mótorokban, munka végzésére használják. Közegészségi tekintetben igen fontos dolog, hogy a világítógáz szénoxidtartalma miatt az egészségre igen ártalmas, mivel már 0·08—0·2 térf. % szénoxid fejfájást és huzamosabb időn át belehelve, halált is okozhat.

Olajgáz. Petroleum maradékokból (gázolaj, kékolaj) úgy készül, hogy azt kemencébe befalazott, izzó vasretortába csepegtetik, hol gázzá alakul. A Pintsch-féle eljárásnál két izzó retortát alkalmaznak, egyikben a petroleum gőzzé alakul, a másikban e gőzök (900°) teljesen gázokra bomlanak szét. A kátrányos részek eltávolítása után, a szennyezésektől (CO_2, kén stb.) való megtisztítás olyanformán történik, mint a világítógázé. A megtisztított gázt levegővel keverve gyűjtik össze a gáztartóba. Az olajgázt kisebb telepek és vashengerekbe komprimálva (több helyen 20% acetylénnel keverve) vasúti kocsik világítására használják

Léggáz. (Gazolingáz, aerogéngáz), melyet újabban világításra és mótoros célokra mind sűrűbben alkalmaznak, úgy készül, hogy alacsony forráspontú szénhidrogéneken (ligroin, petroleumaether, benzin) levegőt vezetnek keresztül, minek folytán a levegő azoknak gőzeivel telitődik.

Vízgáz. Hidrogénnek és szénoxidnak az elegye, melyet az ipari államokban, főképen az Egyesült-Államokban, ipari célokra, fűtésre és karburálva világításra is használnak. Képződik e gáz akkor, ha izzó szénrétegen vízgőzt vezetünk keresztül, még pedig magas hőmérsékleten (1000°) $C + H_2O = CO + H_2$ egyenlet értelmében mind a kettőből 50—50%; alacsonyabb hőfokon (500°) azonban $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$ egyenlet szerint CO nem keletkezik, hanem csak 66% hidrogén. A különböző szerkezetű készülékekkel előállított vízgáz hidrogénen (50·95 térf. %) és szénoxidon (39·96%) kívül rendszerint széndioxidot (4·80%), methánt (0·55%) és nitrogént (3·74%) is tartalmaz. A vízgáz olcsósága és igen magas égéshőmérséklete miatt ipari célokra kiválóan alkalmas.

Szénhidrogének származékai.

Említettük, hogy a szénhidrogénekben a hidrogénatomokat, a vegyérték törvényének megfelelően, különféle egyszerű és összetett gyökökkel helyettesíthetjük, minek folytán a szénhidrogéneknek különböző származékai (derivátumai) keletkeznek, melyeknek száma igen nagy. E származékok szintén homologsorokat fognak alkotni, ha a szénhidrogének homologsorában egy vagy több hidrogénatomot, egy vagy több ugyanazon egyszerű vagy összetett gyökkel helyettesítünk.

II. Szénhidrogének halogén-származékai.

Dumas állapította meg először (1834), hogy a szénhidrogénekben a hidrogén chlórral helyettesíthető. Később kiderült, hogy hasonlóan viselkedik a bróm és jód is. A telített szénhidrogénekben (methán-sor) valamennyi hidrogénatom helyettesíthető chlórral, s ez mindig sósav-képződéssel jár. Így pl. a methánban a hidrogénatomok egymásután helyettesíthetők, a következő egyenletek értelmében:

$CH_4 + Cl_2 = HCl + CH_3Cl$ monochlormethán vagy methylchlorid*

* Mint e példákból is láthatjuk, elnevezésük kétféle alapon történhet: 1. Megjelöljük a névben a halogénatomok számát és a megfelelő szénhidrogént, amiből származott; például $(C_2H_5)J$ = monojodaethán. 2. Kifejezzük a névben a vegyület szerkezetét; pl. $(C_2H_5)Br$ = *aethylbromid.*

$CH_3Cl + Cl_2 = HCl + CH_2Cl_2$ dichlormethán vagy methylénchlorid*.

$CH_2Cl_2 + Cl_2 = HCl + CHCl_3$ tricholrmethán vagy methylénchlorid*.

$CHCl_3 + Cl_2 = HCl + CCl_4$ tetrachlormethán vagy széntetrachlorid*.

A paraffin-sor halogén-származékai különféle módon, leggyakrabban úgy állíthatók elő, hogy a megfelelő alkoholokat haloidsavakkal kezeljük. Pl. a monochloraethánt vagy aethylchloridot, ha aethylalkoholba sósavgázt vezetünk:

$$(C_2H_5)OH + HCl = (C_2H_5)Cl + H_2O$$

E halogénszármazékok többnyire aetheres szagú folyadékok, vízben nem, de alkohol és aetherben könnyen oldódnak. Szerkezetük az anorganikus vegyületek közül a haloidsóknak (chloridok stb.) felel meg, de bennük a halogén-elemek erősebben vannak lekapcsolva, miért is a halogénszármazékok legtöbbje ezüstnitrattal csapadékot nem ad.

A szénhidrogének halogénszármazékai közül megemlítjük a következőket:

Monochlormethán, (methylchlorid). CH_3Cl. Színtelen, zöldes szegélyű lánggal égő gáz, mely erősen lehűtve, folyadékká sűrithető.

Dijodmethán, (methylénjodid). CH_2J_2. Sárgás színű folyadék, melynek sűrűsége igen nagy ($+5^0$-on 3·42).

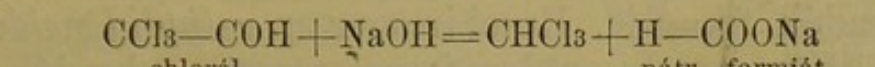
Monochloraethán, (aethylchlorid). C_2H_5Cl. Az említett módon előállítva és megtisztítva, aetheres szagú ~~gáz, mely már 12⁰ alatt könnyen megsűrithető.~~ Erősen hűtő hatása miatt foghúzásoknál érzéstelenítésre is használják.

Chloroform, (trichlormethán, methenylchlorid). $CHCl_3$. Színtelen, aetheres szagú, édeskés ízű folyadék, mely vízben alig, borszeszben és aetherben könnyen oldódik, fs. = 1·5 fp. = $+62^0$. Oldja a zsírokat, olajokat, gyantát, kaucsukot, jódot stb. Gőze be-

* Mint e példákból is láthatjuk, elnevezésük kétféle alapon történhet: 1. Megjelöljük a névben a halogénatomok számát és a megfelelő szénhidrogént, a miből származott; például $(C_2H_5)J$ = monojodaethae. 2. Kifejezzük a névben a vegyület szerkezetét; pl. $(C_2H_5)Br$ = *aethylbromid.*

lehelve érzéketlenséget okoz. Ipari célokra és sebészi műtételeknél altató- és érzéstelenítőszerül használják.

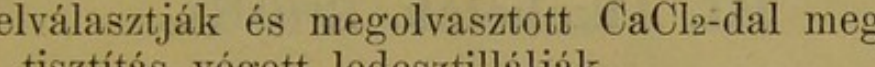
A legtisztább chloroform chlorálból* akként készül, hogy azt NaOH-dal elbontják:



$$\underset{\text{chlorál}}{CCl_3—COH} + NaOH = CHCl_3 + \underset{\text{nátr. formiát}}{H—COONa}$$

amikor chloroform mellett hangyasavasnátrium is képződik. A kiváló chloroformot a víztől választótölcsérrel elválasztják és megolvasztott $CaCl_2$-dal megszárítván, tisztítás végett ledesztillálják.

A chloroform, kivált ha nedves, a levegőn a napfény hatására kis mértékben elbomlik

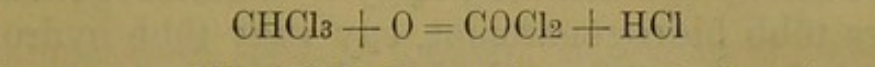


$$CHCl_3 + O = COCl_2 + HCl$$

s ekkor a rendkivüli kellemetlen szagú és mérgező hatású carbonylchlorid (phosgen) $COCl_2$ keletkezik belőle.

Jodoform (trijodmethán, methenyljodid). *CHJ_3*. Sárga színű, apró hatszöges táblákban kristályosodó test, melynek átható, sáfrányszerű szaga van, op.=119°. A levegőn elillan; vízben nem, de alkoholban és aetherben oldódik. Igen fontos antiszeptikus szer.

Előállítása úgy történik, hogy borszeszt, jódot és KOH vagy Na_2CO_3-t 60—80°-ra felmelegítenek:



$$(C_2H_5)OH + 8J + 6KOH = CHJ_3 + 5KJ + 5H_2O + H—COOK$$

és a kiváló jodoformot megtisztítás végett forró borszeszből átkristályosítják.

Hasonló módon képződik borszeszből brommal a *bromoform* $CHBr_3$, mely színtelen folyadék, fp.=151°.

*

Az olefinekben a hidrogén szintén helyettesíthető halogén elemekkel. Így származik pl. az aethylénből a *monochloraethylén vagy vinylchlorid* $CH_2{=}CHCl$. Ép így az acetylénsor szénhidrogéneiből pl. az acetylénből *monochloracetylén* $CH{\equiv}CCl$.

*

* A chloroformot gyárilag borszeszből készítik, melyet chlórmészszel keverve desztillálnak. A borszeszből a chlórmész hatására szintén chlorál keletkezik, mely aztán a $Ca(OH)_2$-tól az említett egyenlet értelmében tovább bomlik.

Az olefinek, mint említettük, a halogén elemekkel addició útján egyesülnek. Így pl. ha az aethylén és chlórgáz elegyét a napfény hatásának kitesszük, *aethylénchlorid* (elaylchlorid, „hollandi chemikusok olaja") $CH_2Cl—CH_2Cl$ képződik, mely kellemes szagú, édeskés ízű folyadék, fp.=84°. Ezzel izomer az *aethylidénchlorid* $CH_3—CHCl_2$, mely chloroform szagú folyadék és 57·7°-on forr.

III. Alkoholok. $R^n(OH)_n$.

A szénhidrogén-(alkyl-)gyököknek hydroxyl-(OH)-gyökökkel való vegyületeit *alkoholoknak* nevezzük. Ezek tehát úgy származnak, hogy a szénhidrogénekben egy vagy több hidrogénatomot, egy vagy több hydroxylgyökkel helyettesítünk. A *hydroxylgyökök* száma szerint az alkoholt *egy-* vagy *többvegyértékűnek* nevezzük, így például:

$(C_2H_5)OH$, aethylhydroxid, aethylalkohol: egyvegyértékű alkohol

$(C_2H_4)(OH)_2$, aethylénhydroxid, aethylénalkohol: kétvegyértékű alkohol

$(C_3H_5)(OH)_3$, propenylhydroxid, propenylalkohol vagy glycerin: háromvegyértékű alkohol

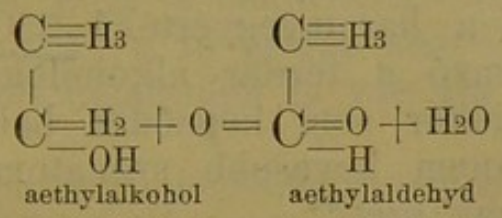
s így tovább. A kétvegyértékű alkoholokat édes ízük után *glycoloknak* is nevezik.

Ha a szénhidrogén-gyököt *R*-rel, ennek vegyértékét, valamint a hydroxylgyökök számát pedig *n*-nel jelöljük, akkor az alkoholok általános képlete: $R^n(OH)_n$. Szerkezetük tehát megegyezik az anorganikus hydroxilbázisokéval. Bennük a hydroxyilgyök savmaradékkal helyettesíthető s akkor a *sóknak* megfelelő szerkezetű *összetett aetherek* (esterek) keletkeznek. E szerkezetbeli hasonlóság ellenére azonban, hogy egyéb chemiai sajátságaikban mennyire eltérők egymástól, megitélhető abból, hogy a vízben oldható bázisok lúgos kémhatásuak és elektrolytek, míg az alkoholok neutrális kémhatásuak és nem elektrolytek.

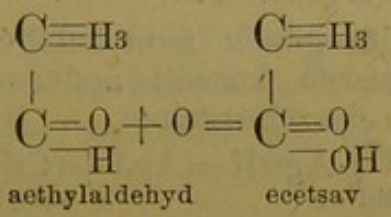
Az alkoholokat chemiai szerkezetük és legjellemzőbb chemiai sajátságuk alapján felosztjuk *primär*

(elsőrendű), *secundär* (másodrendű) és *tertiär* (harmadrendű) alkoholokra.

Primär alkohol származik akkor, ha a hidrogénatomnak hydroxyllal való helyettesítése a methylgyökben (—CH_3)* történt. Ezekben tehát az egyvegyértékű —CH_2OH-csoport fordul elő. A primär alkoholokra jellemző, hogy belőlük oxidációkor, két atom hidrogénnek vízzé alakulása folytán, először *aldehyd* keletkezik, pl.:

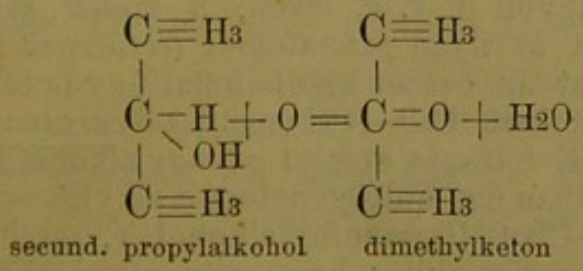


Az aldehydből pedig további oxidációkor, egy atom oxigénnel való egyesülés folytán valamely sav képződik:



A *primär alkoholból* keletkező *aldehydben* és *savban* tehát *ugyanannyi szénatom van,* mint *az alkoholban.*

Secundär alkohol származik akkor, ha a hydroxylgyök a methyléngyökben (= CH_2)** helyettesít egy hidrogénatomot. Ezekben tehát a kétvegyértékű =CH—OH atomcsoport található. A secundär alkoholokra jellemző, hogy belőlük oxidációkor nem aldehyd, hanem ú. n. *keton* keletkezik:



* A methylgyök (CH_3) egyvegyértékű lévén, csak egy szénatomhoz lehet kapcsolva, az ilyen szénatomot *primär*-nek is nevezik.

** A methyléngyök (CH_2) kétvegyértékű levén, két másik szénatomhoz lehet kapcsolva, az ilyent *secundär* szénatomnak is nevezik.

A *secundär alkoholból* keletkező *ketonban* tehát *ugyanannyi szénatom van,* mint az *alkoholban.*

A ketonokból azonban további oxidációkor már *két* különböző sav képződik:

$$\underset{\text{dimethylketon}}{CH_3-CO-CH_3} + 3O = \underset{\text{ecetsav}}{CH_3-COOH} + \underset{\text{hangyasav}}{H-COOH}$$

Végül *tertiär alkohol* akkor származik, ha a hidrogénatomnak hydroxyllal való helyettesítése a háromvegyértékű methenylgyökben ($\equiv CH$)* történik. Ezekben tehát a háromvegyértékű $\equiv C-OH$-csoport található. Jellemző a tertiär alkoholokra, hogy erélyesebb oxidációkor sem képződik belőlük aldehyd vagy keton, hanem kevesebb szénatomot tartalmazó savakra bomlanak szét.**

Az alkoholok többféle módon előállíthatók. Ezek közül megemlíthetjük a következőket:

1. Ha a szénhidrogének monohalogén származékait, főképen a jodidjait frissen készült nedves ezüstoxiddal (mely fémhydroxidként hat) összehozzuk:

$$\underset{\text{aethyljodid}}{(C_2H_5)J} + AgOH = AgJ + \underset{\text{aethylalkohol}}{(C_2H_5)OH}$$

2. Ha az alkylgyököknek hidrosulfátjait vízzel főzzük:

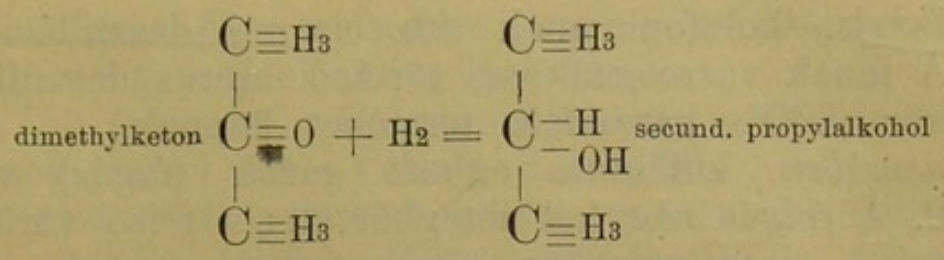
$$\underset{\text{aethylhydrosulfát}}{(C_2H_5)HSO_4} + HOH = H_2SO_4 + (C_2H_5)OH$$

3. Ha az aldehydre vagy ketonra a keletkező hidrogén hat:

$$\text{aethylaldehyd}\ \begin{matrix} C\equiv H_3 \\ | \\ C{=}O \\ \quad -H \end{matrix} + H_2 = \begin{matrix} C\equiv H_3 \\ | \\ C{=}H_2 \\ \quad -OH \end{matrix}\ \text{aethylalkohol}$$

* A methenylgyök 3. v. é. lévén, 3 másik szénatomhoz kapcsolódhat, ezért az ilyen szénatomot *tertiärnek* is nevezik.

** *Kolbe* szerint az összes alkoholokat úgy is tekinthetjük, mint a methylalkoholnak CH_3-OH (melyet ő *carbinol*-nak nevezett) származékait. E felfogás szerint *primär* alkohol akkor származik, ha a carbinolban egy hidrogénatomot alkylgyökkel helyettesítünk: pl. $CH_3-CH_2(OH)$ = aethylalkohol v. methylcarbinol. A *sekundär* alkohol pedig akkor, ha a carbinolban két hidrogénatomot helyettesítünk alkylgyökkel: pl. $CH_3-CH(OH)-CH_3$ secundär propylalk. v. dimethylcarbinol, $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3$ secundär butylalkohol v. aethyl-methylcarbinol. S végül *tertiär* alkohol akkor származik, ha a carbinolban három hidrogénatomot helyettesítünk alkylgyökkel, pl. $(CH_3)_3 \equiv C(OH)$ tertiär-butylalkohol vagy trimethylcarbinol.



Az alkoholok az általános képződési módokon kívül, más reakciókkal is elállíthatók. Gyakorlatilag pl. igen fontos, hogy a cukorfélék erjedésekor aethylalkohol keletkezik; a fa száraz desztillációs termékei között pedig methylalkohol is van stb.

Ugyanazon homologsorba tartozó alkoholok (pl. paraffinalkoholok) fizikai sajátságaiban, molekulasúlyuk emelkedésével szabályszerű növekedést tapasztalunk. Az alacsonyabb tagok mozgékony, vízben oldható, jellemző alkoholos szagú folyadékok; a közbülsők olajszerűek és vízben nehezen oldódnak; a magasabbrendű tagok pedig szilárd, íz- és szagnélküli kristályos testek.

1. Methán-sor alkoholjai. Paraffin- vagy telített alkoholok. $C_nH_{(2n+1)}OH$.*

E homologsor a legfontosabb alkoholokat foglalja magában. Forráspontjuk között, képletükben lévő CH_2 különbségnek megfelelően, átlag kb. 20^0 C a különbség. A primäreknek forráspontja magasabb, mint a secundäreké (kb. 5^0-kal), ezeké ismét magasabb, mint a tertiäreké. Oxidációkor történő átalakulásaikat előbb említettük. *A* sor legfontosabb tagjai a következők:

Methylalkohol (methylhydroxid, faszesz), CH_3OH. Szabad állapotban kis mennyisége előfordul a kerti paszternak (Pastinaca sativa), a termetes medvetalp (Heracleum Sphondylium), a zamatos turbolya (Anthriscus cerefolium) fiatal gyümölcseiben és salicylsavas összetett aethere némely növények illó olajában. Képződik a

* Vagy röviden: $\overset{+}{R}(OH)$, melyben $\overset{+}{R}$ a paraffin-sor egyvegyértékű szénhidrogén (alkyl) gyökeit jelenti.

fának, kolofoniumnak stb. száraz desztillációjakor. A fának vasretortákban történő száraz desztillációjakor (500°) háromféle terméket kapnak. 1. A *gáznemüben* különféle éghető gázok (fagáz) vannak. 2. A *folyós rész* két rétegből áll: a felső vörösbarna színű vizes rétegben (nyers faecet) ecetsav, aceton, methylalkohol és egyéb vegyületek; az alsó feketeszínű olajos részben (fakátrány) pedig főképen az árómások közé tartozóvegyületek találhatók. 3. A *szilárd rész:* a faszén, mely a retortában visszamarad.

A vizes részből a nyers methylalkoholt úgy készítik, hogy égetett mészszel telítve frakcionálják. Megtisztítás végett a nyers methylalkoholt vízmentes $CaCl_2$-dal elegyítik s a kapott kristályos vegyületet vízzel ledesztillálják és végül égetett mésszel vízmentesítik.

A methylalkohol színtelen, könnyen mozgó, szeszes szagú és égető ízű folyadék, mely vízzel, borszesszel és aetherrel elegyedik fs.=0·796, fp.=67°. $CaCl_2$-dal $4(CH_3)OH, CaCl_2$, összetételű kristályos vegyületté egyesül. Meggyujtva, halvány-kékes lánggal ég. Primär alkohol lévén, oxidációkor methylaldehyd és hangyasav képződik belőle. Firniszek, lakkok készítésére, anilinfestékek előállítására, borszesz denaturálására s egyéb ipari célokra használják.

Aethylalkohol (aethylhydroxid, borszesz). $(C_2H_5)OH$. A borszesztartalmú italok közül a bort és sört már a legrégibb időben ismerték, de az aethylalkoholt tisztán csak a XVIII. század végén állították elő és chemiai összetételét csak 1808-ban állapitották meg. Kismennyiségben található a methylalkoholnál említett növényekben, nyomokban a friss kenyérben, humuszban gazdag talajokban, a légkörben,* a szarvasmarha vérében (mint normális alkatrész) stb. Mesterségesen többféleképp készíthető.

Kiindulva a szénből és hidrogénből, szintézis útján a következő reakciókkal is előállítható az aethylalkohol (az ú. n. ásványi szesz).

* *Müntz* szerint 1 m³ esővizben 1 gr.

1. A szén és a hidrogén igen magas hőmérséken acetylénné egyesülnek: $C_2 + H_2 = C_2H_2$.

2. Az acetylén a keletkező hidrogénnel addició útján aethylénné lesz: $C_2H_2 + H_2 = C_2H_4$.

3. Az aethylengáz tömény-kénsavban, aethylhydrosulfáttá oldódik: $C_2H_4 + H_2SO_4 = (C_2H_5)HSO_4$.

4. Az aethylhydrosulfat, vízzel főzve, aethylalkoholra és kénsavra bomlik: $(C_2H_5)HSO_4 + H_2O = (C_2H_5)OH + H_2SO_4$.

Manapság kizárólag a cukorfélék erjesztése útján állítják elő.

Szeszes erjedés alatt a cukorféléknek az élesztő által alkohollá és széndioxiddá való bomlását értjük. Az élesztő mikroszkopos nagyságú (0·01 mm) sejtekből áll, melyek cukrot, különböző sókat és fehérjeféléket tartalmazó híg tápanyag oldatban (10—20% cukor), 5—30° között és oxigén jelenlétében, sarjadzás útján igen gyorsan elszaporodnak s a protoplazmájukban lévő enzym (alkoholáz, zimáz) a $C_6H_{12}O_6$ képletű cukorfélék (szőllő- és gyümölcscukor) 94—95%-át főképen alkoholra és széndioxidra bontja: $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5.OH + 2CO_2$, de ezeken kivül a cukornak mintegy 5—6%-ból glycerin, borostyánkősav, s ú. n. *kozmás olaj* „Fuselöl" (propyl-, butil- és amylalkohol, furfurol, acetal elegye) képződnek. Az élesztő sejtek szaporodása megszünik tömény (30%) cukoroldatban, vagy 14%-nál több alkohol jelenlétében és a sejtek elpusztulnak erősebb savak és lúgoktól, dezinficiáló anyagoktól vagy ha a folyadék hőmérséke a 60°-ot elérte. A $C_{12}H_{22}O_{11}$ képletű cukorfélék (nádcukor, malátacukor, tejcukor) közvetlenül nem erjednek, de higított savak (sósav, kénsav stb.) és bizonyos enzymek hatására erjedni képes cukorrá változnak át.

Az enzymek, másként nem organizált — alaktalan — erjesztők (fermentumok), az élő sejtben képződő, többnyire nitrogéntartalmú testek, melyeknek chemiai szerkezetét nem, csak hatásaikat ismerjük. Hatásuk lényegében véve abban áll, hogy a bonyolódottabb összetételű vegyületeket, híg oldatban, többnyire hydrolizis folytán, egyszerűbbekre bontják anélkül, hogy maguk változást szenvednének. De tömény oldatban ugyan-

ezek az enzymek ezeket az egyszerűbb vegyületeket a megfelelő, bonyolódott vegyületekké kapcsolják össze, vagyis kondenzálják. A legtöbb enzym vízben oldódik s oldataikból alkohol által többnyire amorf por alakjában leválaszthatók, magasabb hőmérséken (80°) vagy erősebb savak és lúgok, valamint antiszeptikus anyagoktól erjesztő hatásuk megszünik. Az enzymek nem csak a szeszes erjedésben, hanem általában a növények és állatok életfolyamataiban (táplálkozás, lélekzés stb.), továbbá az orvosi tudományban, a mezőgazdaságban, az iparban (sör-, szesz-, ecetgyártás, sajtkészítés) stb. igen fontos szerepet játszanak A növények életműködésük közben endothermikus reakciók révén egyszerűbb vegyületekből (víz, széndioxyd, ammonia) összetettebb vegyületeket készítenek (szénhydratokat, fehérjéket, zsírokat) s meleget kötnek meg, míg az állat s az ember táplálkozása közben ez összetett vegyületeket egyszerűbb vegyületekre bontja szét (széndioxidra, vízre, carbamidra) s meleget tesz szabaddá. Ezeket a folyamatokat az enzymek végzik. Így pl. a gyomornedv enzymje, a pepszin, a hasnyálmirigy enzymje, a trypszin, az oldhatlan fehérjeféléket oldhatókká, peptonokká, a nyál ptyalinja a keményítőt cukorrá változtatja át, stb.

Legtöbb enzymes folyamat vízfelvétellel jár, ezért *hydrolizis*-nek is nevezik. Így pl. a nádcukor híg sósav vagy kénsavtól, úgyszintén az élesztőben lévő enzymtől, az *invertintől* (invertáz) $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$ egyenlet szerint, a szőllő- és gyümölcscukor molekuláris elegyévé, ú. n. *intvertcukorrá* alakul át. Az élesztőben lévő másik enzym, a *maltáz* pedig a malátacukrot szintén erjedni képes cukorrá (szőllőcukorrá) alakítja át, minek folytán az említett cukrok az élesztőtől elerjednek. A csirázó gabonafélékben szintén egy enzym: a *diaztáz* képződik, mely a nem erjedő keményítőt szétfőzött állapotban 50°—60° között malátacukorrá és dextrinné változtatja. Utóbbi az erjedés folyamata alatt a diaztáz utóhatása következtében szőllőcukorrá lesz s ennek folytán az élesztőtől elerjed.

A mondottakból megérthetjük tehát, hogy borszesz készíthető minden cukros folyadékból (must, édes gyümölcsök nedve stb.), továbbá a keményítőtartalmú gabonafélékből és a burgonyából.

A szeszgyártásnak nyers anyagai főleg az utóbbiak s rövidre fogott lényege az, hogy a keményítőtartalmú anyagokat alkalmas készülékben, ú. n. gőzölőben szétfőzik, elcsirizesítik, s 60° közelébe lehűtve, leg-

inkább csirázott árpával (maláta) kezelik, mikor a keményítőnek egyik alkotó része (az amilóz) malátacukorrá (körülbelül 80%), a másik (amilopektin) pedig dextrinné (körülbelül 20%) változik s a kapott ú. n. édes cefrét az erjedés hőmérsékletére lehűtvén, élesztővel kierjesztik. A főerjedés alatt a malátacukorból és az utóerjedés alatt a dextrinből is, melyet a diaztáz lassanként szőllőcukorrá alakít át, alkohol keletkezik.* A szeszgyártásnál tehát a keményítőnek majdnem egész tömegéből alkohol képződik. A kierjedt cefrét desztilláló készülékben frakcionálják.

A desztillálás közbülső részlete kevés kozmás olajat tartalmazó, 90—90%-os, borszesz; a kifőzött folyadék pedig az ú. n. moslék, melyet állathízlalásnál takarmányként használnak. A nyers szeszt az egészségre ártalmas kozmás olajoktól való megtisztítás (raffinálás) végett vízzel felhigítva kiizzított faszenen átszűrik és ismét frakcionálják. Desztillálással teljesen víztől mentes borszeszt, ú. n. *absolut alkoholt* készíteni nem lehet, ezért a tömény borszeszt, a víz utolsó nyomainak megkötése végett, erős vízelvonó anyagokkal, leginkább égetett mésszel keverik s erről ismét ledesztillálják.

A tiszta alkohol színtelen, könnyen mozgó, kellemes szagú folyadék, $fs._{15^0} = 0{\cdot}7937$, $fp. = 78{\cdot}4^0$ és csak $-130{\cdot}5^0$-on fagy meg; a levegőn vizet szí magába, s vízzel hőfejlés és kontrakció közben elegyedik.** Legtöbb gáz alkoholban könnyebben oldódik, mint vízben; ezenkivül oldja a gyantákat, a különféle szénvegyületeket stb. Némely sókkal, pl. $CaCl_2$-dal kristályos vegyületté egyesül. A *Na* és *K*-fém absolut alkoholban hidrogénfejlődés közben nátrium—illetve káliumaethyláttá — C_2H_5ONa-oldódik; kénsavval aethylhydrosulfáttá egyesül. Primär alkohol lévén, oxidációkor (chrómsavtól, permangansavtól, vagy ha levegővel kevert

* A sörgyártásnál a malátával készitett édes cefrét felfőzik, mikor a diaztáz elpusztul és ennélfogva a kierjesztett sörlében a dextrin változatlanul megmarad.

** Legnagyobb a kontrakció (3·77%), ha 53·9 térf. alkoholt 49·8 térf. vízzel elegyítünk, ilyenkor az elegy térfogata 103·7 helyett csak 100 lesz.

gőze platinával érintkezik) aethylaldehyd és ecetsav keletkezik belőle. Ecetsav képződik akkor is, ha a vízzel higított borszesz a *Mycoderma aceti*-nek nevezett bakterium hatása folytán erjed (ecetsav erjedés). KOH-dal és jóddal 50—80°-ra fölmelegítve jodoform képződik belőle, amiről 1000-szeres higításban is felismerhető.

A borszeszt lakkok, firniszek, szeszes italok készítésére, a chemiai iparban különféle szénvegyületek előállítására, hő termelésére, stb. használják. Az ipari célokra való adótól mentes szeszt denaturálják (faszesszel és pyridinnel), hogy italok készítésére alkalmatlanná tegyék.

A különféle borszesztartalmú folyadékokban* a borszesz meghatározása vagy a párlat fajsúlyából (piknometerrel, vagy areometerrel), vagy gőzének nyomásából (vaporimeterrel), vagy forráspontjából (ebulioskoppal) történik és mennyiségét vagy térfogat- vagy súlyszázalékokban szokás kifejezni.

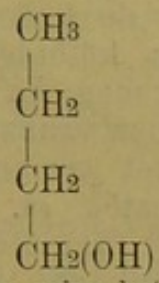
Az aethylalkoholban a methylgyök hidrogénatomjai negativ gyökökkel helyettesíthetők. Chlorszármazékai a mono-, di- és trichloraethylalkohol ($CH_2Cl—CH_2OH$; $CHCl_2—CH_2OH$ és $CCl_3—CH_2OH$), melyek mind primär alkoholok egyszersmind; ennek folytán valamennyinek egy-egy aldehyd, illetve egy-egy sav felel meg. Így pl. a trichloraethylalkoholnak a trichloraldehyd, vagy chloral felel meg (l. a chloroformnál és aldehydnél), melyből további oxidációkor a trichlorecetsav (l. ott) keletkezik.

Propylalkohol, $C_3H_7.OH$. Két izomerje ismeretes. 1. *A norm. propylalkohol* $CH_3—CH_2—CH_2.OH$** (fs. = 0·80, fp. = 97.4°) a kozmás olajban található s abból frakcionált desztillációval készíthető. 2. *A secundär* vagy *isopropyalkohol,* $CH_3—CH(OH)—CH_3$ (fs. = 0·7887, fp. = 82·0°).

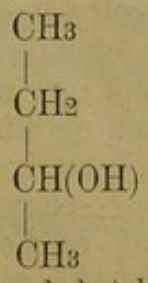
* A különféle sörökben 2·5—8·2%, borokban 6—12%, (déli borokba 20—24%), pálinkafélékben legfölebb 40—60%, rumban 60—75%, cognacban körülbelül 50—55% borszesz van.

** Helykimélés végett ezután a vegyületek szerkezeti képletét a szükséghez képest vízszintes vonalban is irjuk; a vonás (—) vagy pont (.) tehát az így irott képletekben is a szénatomok kapcsolódását jelzi.

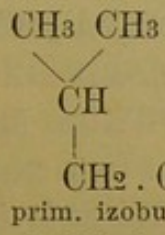
Butylalkohol, $C_4H_9.OH$. Mind a négy lehetséges izomerje ismeretes, melyeknek fontosabb fizikai sajátságait és szerkezeti képletüket az alábbi összeállításban tüntetjük fel:



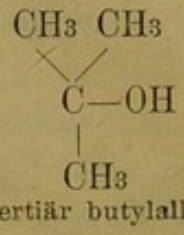
norm. prim. butylalk.
fs. = 0·8099, fp. = 116·8°



secund. butylalk.
fs. = 0·827, fp. = 99°



prim. izobutylalk.
fs. = 0·802, fp. = 108·4°



tertiär butylalk.
fs. = 0·7788, fp. = 83°

A két primär butylalkoholból oxidációkor butyl-, illetve izobutylaldehyd, továbbá vajsav, illetve izovajsav, a secundär butylalkoholból pedig *aethyl-methylketon* $CH_3—CH_2—CO—CH_3$ s végül a tertiärből egyéb oxidációs termékek keletkeznek.

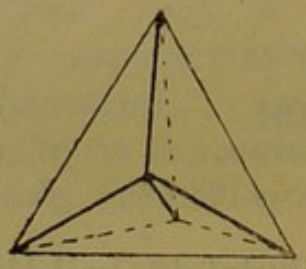
Amylalkohol, $C_5H_{11}OH$. Így nevezik a pentánból C_5H_{12} leszármazó alkoholokat, melyeknek mind a 8 lehetséges izomerjét ismerjük. Ezek közül a legrégebben ismert a szeszes erjedéskor keletkező *erjedési amylalkohol*, mely 1. poláros fény síkjára nem ható (inaktiv) és 2. e fény síkjára ható (aktiv) amylalkohol elegyéből áll. Az előbbit chemiai szerkezete után $(CH_3)_2=CH—CH_2—CH_2OH$ *izobutylcarbinolnak*, utóbbit

$$\begin{matrix} & CH_3 \\ CH_3—CH_2 & > CH—CH_2.OH \end{matrix}$$

methyl-aethylcarbincarbinolnak nevezik. Az erjedési amylalkohol kellemetlen szagú, köhögésre ingerlő és a szervezetre káros hatású.

Az általánosan használt szerkezeti képletek, mint említettük, az esetek túlnyomó részében a vegyületek chemiai átváltozásairól világos képet nyujtanak, de mivel a vegyületeket

egy síkban ábrázolják, a gyökök térbeli csoportosulásáról nem adnak számot, ami aztán hibás következtetésekre vezethet; már pedig nyilvánvaló dolog, hogy az atomok és molekulák tért töltenek be. A szerkezeti képletek tökéletlensége különösen olyan izomervegyületeknél tünik ki, melyekben a gyökök minősége és kapcsolódásmódja ugyanaz, de fizikai, — különösen optikai — sőt chemiai sajátságaik is különbözők. Ezeket az izomeriákat csak úgy magyarázhatjuk meg, ha feltesszük, hogy a gyökök térbelileg különböző irányban vannak csoportosulva, ennélfogva az ilyen izomervegyületeket *geometriailag izomer-* vagy *stereoizomer*-vegyületeknek nevezték el. Megmagyarázásukra *Van't Hoff* és *Le Bel* egymástól függetlenül, de csaknem egyidejűleg egy új elméletet állítottak fel. Ezen elmélet a a négyvegyértékű szénatomot egy tetraeder középpontjába helyezi és vegyértékeinek vonzását négy csúcsának irányában képzeli, melyet a rajzban vastagabb vonallal jelöltünk.



Ha e szénatom négy *különböző* gyökkel van lekapcsolva, akkor stereoizomervegyületek keletkeznek. Az ilyen szénatomot *Van't Hoff* „*aszimmetriás*"-nak nevezi.* Vannak vegyületek, melyek két vagy több aszimmetriás szénatomot tartalmaznak. Ilyen, mint később látni fogjuk, pl. a borkősavnak aktiv és inaktiv stereoizomerje. Az aktiv amylalkohol is ilyen aszimmetriás szénatomot tartalmaz.

E sor magasabb tagjainál az izomeriák száma rohamosan nő. Így pl. a *hexylalkoholnak* (caproylalkohol) $C_6H_{13}OH$ 17, a *heptyl-* vagy *oenanthylalkoholnak* $C_7H_{15}OH$ már 38 izomerje lehetséges. E magasabb tagok közül egyeseknek vegyületei az állat- és növényországban találhatók. Így pl. a *cetylalhohol* $C_{16}H_{33}OH$ mint *palmitinsavas cetyl* a cetvelőben fordul elő, melyből KOH-dal való főzéssel készül:

$$\underset{\text{palmitinsavas cetyl}}{(C_{16}H_{33})(C_{16}H_{31}O_2)} + KOH = \underset{\text{cetylalkohol}}{C_{16}H_{33}OH} + \underset{\text{palmitinsavaskálium}}{C_{16}H_{31}O_2K}$$

* E megjelölés azonban nem egészen szabatos, mivel nem a szénatom aszimmetriás, hanem a vegyület, a nem részarányosan elhelyezett gyökök miatt.

A cetylalkohol fehér kristályos tömeg; op. = 49·5°. A *cerylalkohol* $C_{26}H_{53}OH$ (op. = 79°), mely a kinai viaszban mint cerotinsavasceryl $(C_{26}H_{53})(C_{26}H_{51}O_2)$, a *melissyl-* vagy *myricylalkohol* $C_{30}H_{61}OH$ (op. = 85°) pedig a méhviaszban található, mint palmitinsavas-melissyl $(C_{30}H_{61})(C_{16}H_{31}O_2)$ és hasonló eljárással készítik, mint a cetylalkoholt.

2. Telítetlen egyvegyértékű alkoholok. Olefin-alkoholok. $C_nH_{(2n-1)}.OH$.

A C_nH_{2n} képletű olefinekből hasonló módon levezethetők, mint a paraffinalkoholok. Sajátságaikban az egyvegyértékű alkoholokhoz hasonlók, de mivel bennük két szénatom között kettős kapcsolódás van, addicióra képesek. E sor első tagja a *vinylalkohol* $CH_2=CH.OH$, mely az aethylénből $CH_2=CH_2$ úgy vezethető le, hogy abban egy hidrogénatomot hydroxilgyökkel pótolunk. Legfontosabb közöttük az *allylalkohol* $CH_2=CH-CH_2OH$, mely a propylénből $CH_2=CH-CH_3$ vezethető le az előbbihez hasonló módon s vegyületei a foghagymában és a mustárolajban találhatók. Mesterséges úton legkönnyebben glycerinből úgy állítható elő, hogy azt hangyasavval vagy oxálsavval hevítjük (l. a glycerinnél). Az allylalkohol színtelen, mozgékony ,szúrós szagú folyadék, fs. = 0·854, fp. = 96° és vízzel elegyíthető. Primär alkohol lévén, oxidációkor (Ag_2O-dal) *allylaldehyd (acrolein)*, további oxidációkor pedig *acrylsav* keletkezik belőle.

$$\underset{\text{allylalkohol}}{CH_2=CH-CH_2OH} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{allylaldehyd}}{CH_2=CH-CHO} \xrightarrow{+O}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{acrylsav}}{CH_2=CH-COOH}\ ^*$$

* Az átalakulás chemiai egyenletét mellőzvén, e rövidítéssel azt akarjuk kifejezni, hogy az allylalkoholból 1 mol. víz képződése folytán előbb allylaldehyd s ebből egy oxigénatom felvételével acrylsav keletkezik. A szükséghez képest ilyen rövidítéseket fogunk használni később is.

3. Thioalkoholok vagy mercaptánok.

Az oxigén és kén ugyanazon csoportba tartozó elemek lévén, az organikus vegyületekben is helyettesíthetik egymást. Ha az alkoholok hydroxylgyökében az oxigént kénnel pótoljuk, az ú. n. *thioalkoholok vagy mercaptánok* származnak. Színtelen, vízben többnyire oldható, foghagymára emlékeztető szagú folyadékok. Sajátságaik általában véve az alkoholokéhoz hasonlók, de kiváltképen abban különböznek tőlük, hogy a mercaptánokban az SH-gyök hidrogénje nemcsak *Na*, *K*-mal, hanem nehéz fémekkel, különösen higannyal, könnyen helyettesíthető.* Salétromsav a megfelelő *sulfosavvá* oxidálja; például $C_2H_5SH + 3O = C_2H_5SO_3H$ aethylsulfosav.

A mercaptánok általában véve akkor képződnek: 1. ha az alkylgyökök halogénvegyületei és *KSH* alkoholos oldatban egymásra hatnak: $C_2H_5Cl + KSH = KCl + C_2H_5SH$ (aethylsulfhydrát, aethylmercaptán); 2. ha az alkoholok hydroxylgyökének hidrogénjét P_2S_5 segítségével, kénnel helyettesítjük: $5C_2H_5OH + P_2S_5 = 5C_2H_5SH + P_2O_5$.

Közülök többet ismerünk, de ezek inkább a tudomány szempontjából érdekesek.

IV. Alkoholgyökök különféle vegyületei.

1. Nitroparaffinek. $R^n . (NO_2)_n$.

A szénhidrogénekben a hidrogénatomok az egyvegyértékű nitrogyökkel $N{\equiv}O_2$ helyettesíthetők, amikor az alkoholgyökök nitrovegyületei származnak, melyek inkább csak a tudomány szempontjából fontosak. Többnyire színtelen, kellemes szagú folyadékok s vízben nehezen oldódnak.

A mononitroszármazékok leggyakrabban úgy állíthatók elő, hogy az alkyljodidokat ezüstnitrittel hevítjük, pl.

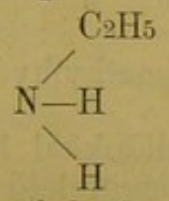
$$C_2H_5J + AgNO_2 = AgJ + C_2H_5 . NO_2 \text{ (mononitroaethán).}$$

* E vegyületeket pl. $(C_2H_5S)_2Hg$ mercaptidoknak nevezik. A mercaptánok elnevezése „Mercurium captans"-ból ered.

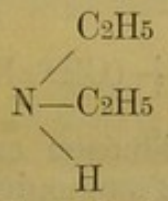
A *nitromethán* $CH_3.NO_2$, fp.=101°. *Nitroaethán* $CH_3-CH_2.NO_2$, *fp.=113. Dinitroaethán* $CH_3-CH.(NO_2)_2$, fp.=185·5°. *Trinitromethán vagy nitroform* $CH(NO_2)_3$, színtelen kristályos test, mely hevítve hevesen explodál. Igen erős egyvegyértékű savként viselkedik; benne a hidrogénatom fémekkel helyettesíthető. Káliumsója már 100° közelében explodál. A nitroparaffineknek chlór és bróm-származékai is ismeretesek.

2. Aminek.

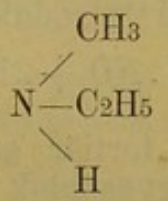
E vegyületek akkor származnak, ha az ammoniában NH_3, a hidrogénatomokat alkoholgyökökkel helyettesítjük. Az alkoholgyököknek száma szerint lehetnek: *primär, secundär* illetve *tertiär** aminek, továbbá *egyszerű* aminek, ha a helyettesítés ugyanazzal vagy *vegyesek*, ha különböző alkoholgyökkel történt. Általános képletük tehát: $\overset{+}{R}-NH_2$, $\overset{+}{R_2}=NH$ illetve $\overset{+}{R_3}N$. Pl.



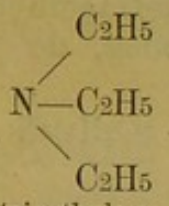
aethylamin
egyszerű, prim.



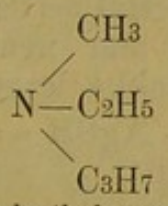
diaethylamin
egyszerű, secund.



methylaethylam.
vegyes secund.



triaethylam.
egyszerű, tert.



methylaethylpropylam.
vegyes tert.

Az aminek sajátságai az ammoniáéhoz hasonlók, de annál erősebb bázisok, mivel bennük a hidrogénatomokat határozottan pozitivgyök (methyl, aethyl stb.) helyettesíti s ennek folytán dissociatiójuk foka** az

* A primär, secundär és tertiär amineket *amid-, imid-,* illetve *nitril*-bázisoknak is nevezik, az egyvegyértékű *amidgyök* $-NH_2$, a kétvegyértékű *imidgyök* $=NH$, illetve a háromvegyértékű *nitrilgyök* $N\equiv$ után.

** Az elektrolitos dissociatio egyik szabálya szerint a vegyület dissociatiójának foka arányos molekula-vezetőképességével. Utóbbinak kisérleti adataiból tehát a dissociatio foka könnyen megállapítható. (Molekula-vezetőképesség alatt az akkor észlelt vezetőképességet értjük, ha az 1 cm. távolságban levő elektródok között az elektrolytnek éppen gramm-molekulasúlynyi mennyisége van az oldatban.)

NH_3-nál nagyobb. Vízben többnyire oldhatók. A *methylamin* $CH_3—NH_2$, színtelen ammonia szagú gáz, de meggyújtható. Az *aethylamin* $C_2H_5NH_2$ mozgékony folyadék, mely 18 fokon forr. Savakkal, mint az ammonia, közvetlenül sókká egyesülnek s e sókból lúgokkal ismét szabaddá tehetők.

Nagyon jellemző a magaviseletük a salétromossavval szemben. Így a primär aminek salétromossavtól a megfelelő alkoholokká változnak át:

$$\underset{\text{aethylamin}}{C_2H_5.NH_2} + NO.OH = \underset{\text{aethylalkohol}}{C_2H_5.OH} + N_2 + H_2O^*$$

A secundär aminek azonban az ú. n. *nitrosoamin* vegyületekké:**

$$(CH_3)_2NH + NO.OH = H_2O + (CH_3)_2N.NO \text{ (nitrosodimethylamin)}$$

E nitrosovegyületeket a keletkező hidrogén ú. n. *hydrazin*-ekké*** redukálja:

$$(CH_3)_2N.NO + 2H_2 = H_2O + (CH_3)_2N.NH_2 \text{ (dimethylhydrazin)},$$

A tertiär aminek különösen az alkyljodidokkal közvetlenül egyesülnek s ekkor az ammoniumsóknak megfelelő vegyületek keletkeznek:

$$(C_2H_5)_3N + C_2H_5J = (C_2H_5)_4NJ \text{ (tetraaethyl-ammoniumjodid)},$$

melyeket a KOH már nem bont meg, de nedves ezüstoxid hatására hydroxidokká lesznek:

$$(C_2H_5)_4NJ + AgOH = AgJ + (C_2H_5)_4N.OH \text{ (tetraaethyl-ammoniumhydroxid)}.$$

A tertiär aminek KOH vagy NaOH-hoz hasonló sajátságú vegyületek; erősen lúgos kémhatásúak, a zsírokat ép úgy elszappanosítják, mint amazok, mivel a pozitivgyökök nagyobb száma miatt dissociációjuk foka az amineknél is nagyobb és a marólúgokét megközelíti.

* E reakció egészen analog a következővel: $NH_2 + NO.OH = H—OH + N_2 + H_2O$.

** A nitrosoamin-vegyületekben az egyvegyértékű nitrosogyök (—N=O) nitrogénhez van kapcsolva: =N—NO.

*** Valamint az aminek az NH_3-ból, aképen a *hidrazinek* a diamid v. hydrazinból $H_2N.NH_2$ levezethetők úgy, hogy benne a hidrogénatomokat helyettesítjük. Pl. $CH_3.NH.NH_2$ methylhydrazin s így tovább.

Az aminek általános képződési módjai közül megemlítjük a következőket: 1., ha az alkoholgyökök halogénvegyületeit alkoholos ammonia-oldattal bezárt csőben 100-ra hevítjük, s a képződött sót KOH-dal ledesztilláljuk:

$$C_2H_5 . J + NH_3 = C_2H_5 . NH_2 . HJ \text{ (aethylaminhydrojodid)};$$

$$C_2H_5 . NH_2 . HJ + KOH = H_2O + KJ + C_2H_5 . NH_2 \text{ (aethylamin)}.$$

Az így kapott primär aminekből egy mol. alkyljodiddal secundär, s ebből hasonló módon tertiär amin keletkezik. 2., ha az alkoholgyökök nitro- vagy cyánvegyületeit (nitrileket) keletkező hidrogénnel redukáljuk:

$$\text{(nitromethán) } CH_3NO_2 + 3H_2 = 2H_2O + CH_3 . NH_2 \text{ (methylamin)};$$

$$\text{(methylcyánid) } CH_3 . CN + 2H_2 = C_2H_5 . NH_2 \text{ (aethylamin)}.$$

3. Phosphinek.

Az aminekhez hasonló módon származnak a PH_3-ból, ha abban a hidrogénatomokat alkoholgyökökkel helyettesítjük, s ép úgy lehetnek *egyszerűek* és *vegyesek*, továbbá *primär, secundär* és *tertiärek*, pl.:

$C_2H_5 . PH_2$	$(C_2H_5)_2PH$	$(C_2H_5)_3P$
aethylphosphin, fp. = 25°	diaethylphos. fp. = 85°	triaethylphos. fp. = 127°

A phosphinek szintelen, illékony, erősen fénytörő, kábító szagú folyadékok, melyek vizben alig, de alkohol vagy aetherben könnyen oldódnak; a levegőn könnyen oxidálódnak s közülök igen sok a levegőn magától meggyúl.

4. Arsinek.

Az alkoholgyököknek arsenvegyületei közül megemlítjük a *dimethylarsint* v. *kakodylhydrogént* $(CH_3)_2AsH$ fp. = 36° és az *arsendymethylt* v. *kakodylt* $As_2(CH_3)_4$, fp. = 170, melynek rendkívül kellemetlen, undorító szaga van. E vegyületek és származékaik nevüket is innen kapták.

5. Alkoholgyökök fémvegyületei.

Ezek közül különösen az egy vegyértékű alkoholgyököknek Zn, Cd és Hg-vegyületeit ismerjük. A tudomány szempontjából legfontosabbak a cinkvegyületek, melyek szintelen, kellemetlen szagú, levegőn erősen füstölő s könnyen meggyúló folyadékok. Víztől a megfelelő szénhidrogén fejlődése közben igen hevesen elbomlanak:

$$\underset{\text{cinkmethyl}}{Zn(CH_3)_2} + 2H_2O = \underset{\text{methán}}{2CH_4} + Zn(OH)_2$$

E vegyületek legtöbbje fémeknek vagy fémötvözeteknek alkylbromidokra vagy jodidokra való hatásával készül, s gyulékonyságuk miatt csak beforrasztott üvegcsőben tarthatók.

Az alkoholgyököknek némely Sb, Bi, B és Si-vegyületei is ismeretesek.

V. Egyvegyértékű alkoholok oxidációs származékai.

1. Aldehydek és származékaik. R.CHO.

Az alkoholoknál már kifejtettük, hogy minden primär alkoholnak első oxidációs terméke egy aldehyd.* A paraffinalkoholok homolog sorából tehát az aldehydeknek homolog sora keletkezik.

Általában véve képződnek, 1. ha a primär alkoholokat oxidáljuk, 2. ha az ú. n. egyvegyértékű zsírsavaknak (l. ott) calciumsóját hangyasavascalciummal hevítjük, pl.:

$$\underset{\text{calciumacetát}}{(CH_3-COO)_2Ca} + \underset{\text{calc. formiát}}{(H-COO)_2Ca} = \underset{\text{acetaldehyd}}{2CH_3-CHO} + 2CaCO_3$$

3. ha a savgyökök chlórvegyületeit keletkező hidrogénnel összehozzuk:

$$\underset{\text{acetylchlorid}}{CH_3-CO\,.\,Cl} + H_2 = HCl + \underset{\text{acetaldehyd}}{CH_3-CHO}$$

Az alacsonyabb tagok sajátságos szagú, illékony, vízben oldható folyadékok; a magasabbak szilárdak és vízben oldhatatlanok. Igen fontos chemiai sajátságuk, hogy könnyen oxidálhatók, ennek folytán erélyes redukáló anyagok; ezért ammoniás ezüstnitrat-oldatból színezüstöt (ezüsttükör) választanak ki és a kénessavval elszíntelenített fuxinoldatot ismét megvörösítik. E reakciókról felismerhetők.

Az aldehydeket általában véve az jellemzi, hogy sok vegyülettel egyesülnek, így pl. natriumhydrosulfittal, ammoniával (aldehydammoniákká) kristályos vegyületekké, s közülök többen könnyen polymerizálódnak.

Az aldehydeket kétféleképpen is nevezik, vagy az alkohol után, melyből származik, pl. aethylaldehyd, vagy a sav után, mely belőle keletkezik, pl. acetaldehyd.

Methylaldehyd (formaldehyd) *H—CHO*. E fontos vegyületet gyárilag úgy állítják elő, hogy methylalkoholnak és levegőnek elegyét izzó platinatekercsen vagy izzó vörösréz-szöveten vezetik keresztül. Régebben

* Valamennyi aldehydben két hidrogénatommal kevesebb lévén, mint a neki megfelelő alkoholban: az „aldehyd" nevet „alkohol dehydrogenatus"-ból képezték.

csak gőzalakban vagy vizes oldatban ismerték, de manapság már folyadékká is megsűrítik. Vizes oldata (40%) a kereskedésben *formalin* név alatt szerepel. Erélyes bakteriumölő hatása miatt igen fontos antiszeptikus szer, melyet az orvosi gyakorlatban, szeszgyártásban dezinficiálásra használnak. Az általánosan használt *lysoform* a kaliszappannak és formaldehydoldatnak az elegye.

Bayer (1870) vizsgálatai szerint úgy látszik, hogy a formaldehyd a chlorophyltartalmú növényi sejtekben, a szénsav-asszimiláció első termékeként jelenik meg. Képződését úgy magyarázza, hogy az abszorbeált széndioxid a protoplazmát átitató folyadéktól H_2CO_3-á lesz, melyet azután a napfény formaldehyddé redukál. Ennek polymerizálódása révén az ú. n. szénhydratok képződése is megmagyarázható volna:

$$\underset{\text{formaldehyd}}{6H-CHO} = \underset{\text{szőlőcukor}}{C_6H_{12}O_6}$$

Aethylaldehyd (acetaldehyd) CH_3-CHO. Kis mennyiségben található némely magvak vizes párlatában, a borban, a „Roquefort"- és „Gorgonzola"-sajtban. Többféle módon előállítható. Gyárilag a szesz rektifikálásánál kapott ú. n. előpárlatból készítik.* Könnyen mozgó, sajátságos szagú folyadék, fp. = 20·8°. Vízzel, borszeszszel, aetherrel elegyedik. Kiváltképen az anilinfestékek készítésénél használják. Igen kis mennyiségű HCl vagy H_2SO_3-tól *paraldehyddé* $(C_2H_4O)_3$ polymerizálódik, mely színtelen folyadék, fp. = 124°. Ha az említett savak 0° alatt hatnak az aldehydre, a kristályos *metaldehyddé* $(C_2H_4O)_n$ lesz.

Az aldehydek methyl gyökében mind a három hidrogénatom halogen gyökökkel helyettesíthető. Így pl. ha aethylalkoholba chlórgázt vezetünk, végső termékként *trichloraldehyd* vagy *chlorál* keletkezik, mivel a chlór egyben oxidálja is az aethylalkoholt:

$$CH_3-CH_2OH + 4Cl_2 = CCl_3-CHO + 5HCl$$

Olajszerű, csípős szagú folyadék, fs. = 1·512, fp. = 96°, melyből lúgokkal chloroform képződik (l. ott).

* A borszesznek faszénen való megszűrésekor is (raffinálásakor) képződik.

A chlorál víztől kristályos vegyületté, *chlorálhydráttá* lesz, melynek szerkezetét úgy foghatjuk fel, mint az aethylidénglycolnak (l. o.) trichlor-származékát

$CH_3-CH\langle$	$CH_3-CH(OH)_2$	$CCl_3-CH(OH)_2$
aethylidén gyök	aethylidénglycol	trichloraethylidénglycol v. chlorálhydrát

A chlorálhydrát vízben oldódik és csípős ízű, op. = 57°. KOH-dal chloroform és oxidációjakor trichlorecetsav képződik belőle. Altatószerül és az iparban használják.

A telítetlen (olefin) alkoholokból származó aldehydek közül megemlítjük az allylalkoholból oxidációkor keletkező *allylaldehyd*-et vagy *acrolein*-t $CH_2 = CH - CHO$, mely úgy készül, hogy glycerint $KHSO_4$-tal ledesztillálnak. Kis mennyiségben képződik a glycerinnek — ennek folytán a zsiroknak — (l. ott) hevítésekor is. Tisztán előállítva színtelen, mozgékony, kiállhatatlan szúrós szagú folyadék, fp. = 52°; az égett zsírnak kellemetlen bűze acroleïntől származik. A levegőn lassanként acrylsavvá $CH_2 = CH - COOH$ oxidálódik, s a keletkező hidrogéntől allylalkohollá lesz.

Az aldehyd és homologjai ammoniával addició utján:

$$CH_3 . CHO + NH_3 = CH_3 . CH\begin{matrix}-NH\\-OH\end{matrix}$$

ú. n. *aldehydammoniákká* egyesülnek, melyek amidoalkoholoknak is tekinthetők. A példaképen felhozott aldehydammoniák, mely kristályosan romboederekben akkor képződik, ha az aethylaldehydnek aetheres oldatába száraz NH_3 gázt vezetünk, olyan aethylalkoholnak tekinthető, melynek CH_2OH csoportjában egy hidrogénatom az amido-gyökkel (NH_2) pótoltatott. E vegyületek savaktól könnyen komponenseikre bomlanak.

Az aldehydek hydroxylaminnal* egy mulekula víz kiválása közben

$$CH_3 . CHO + HO . NH_2 = H_2O + CH_3 . C\begin{matrix}=N . OH\\-N\end{matrix} \quad \text{(aldoxim)}$$

* A hydroxylamin vizes oldata erősen lúgos kémhatású, fémsók oldatából fémhydroxidokat választ ki; savakkal jól kristályosodó sókat alkot és erősen redukáló sajátsága miatt igen híg oldata is a lúgos cuprisók oldatából cuprooxidot választ ki. Szerkezetére nézve olyan ammoniának tekinthetjük, melyben egy atom hidrogént OH gyök helyettesít. Képlete tehát $HO.NH_2$.

ú. n. *aldoxim*-má egyesül, fp. = 115°, mely vízben oldható, színtelen, bomlás nélkül desztillálható folyadék.

Az aldoximok homolog sorából több tagot ismerünk.

2. Ketonok és származékaik. R—CO—R.

A secundär alkoholok homolog sorából oxidációkor a ketonok homolog sora keletkezik, s jellemzi őket az, hogy bennük a kétvegyértékű carbonylgyökhöz =C=O két alkylgyök van kapcsolva. Többnyire vízben nem oldható, aetheres szagú folyadékok. Az aldehydektől eltérően az ammoniás ezüstnitrat-oldatot nem redukálják, de a keletkező hidrogénnel ezek is a megfelelő (secundär) alkohollá lesznek. Kaliumpyrochromattal és higított kénsavval melegítve, a molekula szétbomlásával megy végbe az oxidáció, ennek folytán legtöbbször kétféle sav keletkezik belőlük. Némelyek a fa-, cukor- s egyéb organikus vegyületek száraz desztillációjakor keletkeznek és mesterségesen többféleképen készíthetők.

Aceton (dimethylketon) $CH_3 — CO — CH_3$. Csekély mennyiségben a vérben, vizeletben, nagyobb mennyiségben a cukorbetegségben szenvedők vizeletében található. Képződik a fa száraz desztillációjakor, ennélfogva a nyers methylalkoholban mindig előfordul. Kismennyiségben keletkezik a növények intramolekuláris lélekzésekor,* úgyszintén némely bakteriumoknak (Bacillus macerans és B. violarius acetonicus) szénhidrátokra való hatásakor is. Rendszerint calciumacetátnak hevítése révén készül. Nevét is innen kapta. Színtelen, könnyen mozgó, sajátságos szagú folyadék, *fs.* = 0·801, *fp.* = 56·5°. Vízzel, borszesszel, aetherrel elegyedik. Kaliumpyrochromat és kénsavval oxidálva, ecetsav és hangyasav képződik belőle:

$$CH_3 — CO — CH_3 + 3O = CH_3 — COOH + H—COOH$$

Jód és KOH-dal jodoform keletkezik belőle. A chemiai iparban igen gyakran használják.

* Az oxigén felvétele nélkül való széndioxid kilehelést nevezik intramolekuláris (régebben: belső) lélekzésnek.

Az acetonnak különféle halogén származékatt ismerjük: *monochloraceton* $CH_3—CO—CH_2Cl$ fp.=119⁰ (gőze erős könnyezést okoz); *α-dichloraceton* $CH_3—CO—CHCl_2$, fp. = 120⁰ *β-dichloraceton* $CH_2Cl—CO—CH_2Cl$, op. = 45⁰. *Sym. tetrachloraceton* $CHCl_2—CO—CHCl_2$ fp.=180⁰, továbbá a megfelelő bróm és jód származékait is. E homolog sorba tartozó ketonok és származékaik közül több elő van állítva.

A ketonok hydroxilaminnal az aldoximoknak (l. aldehydeknél) megfelelő ú. n. *ketoxoximokat* alkotnak: $(CH_3)_2 = CO + HO . NH_2 = H_2O + (CH_3)_2 = C = N . OH$ *acetoxim*, fp. = 135⁰.

3. Egybázisú savak. Zsírsavak. $C_nH_{2n+1}(COOH)$.

Az alkoholoknál említettük, hogy minden primär egyvegyértékű alkoholból oxidáció folytán egy-egy sav (carbon v. szervessav) keletkezik. E savakban jellemző az egyvegyértékű, negativ jellemű carboxyl — COOH csoport, melynek száma szabja meg azt, hogy a sav hány bázisú; mivel e csoportban lévő hidrogénatom helyettesíthető fémekkel, amikor sók- vagy alkylgyökökkel, amikor ú. n. összetettaetherek keletkeznek. A primär egyvegyértékű alkoholokból tehát kivétel nélkül csak egybázisú savak vezethetők le, ennélfogva általános képletük: *R—CO . OH*. A telített (paraffin-) alkoholokból származó egybázisú savakat *zsírsavaknak* is nevezik, mivel közülök a magasabb tagoknak vegyületei a zsírok és olajokban találhatók. E homolog-sornak alacsonyabb tagjai folyadékok, a caprinsavtól kezdve pedig a szoba hőmérsékén szilárdnak. Előbbiek bomlás nélkül desztillálhatók, utóbbiak bomlás nélkül csak alacsony nyomás alatt. Hasonló chemiai szerkezet mellett az egymásután következő tagok forráspontja között átlag 19⁰ különbség van. Az alacsonyabb tagok vízben könnyen oldódnak, de a molekulasúly emelkedésével e sajátság megszünik. Alkohol v. aetherben valamennyien oldódnak.

E savak erőssége (más szóval: reakcióképességük, vagyis hogy milyen mértékben vesznek részt a chemiai reakciókban) és szerkezetük között szoros kapcsolat van. Legerősebbek (dissociatiofokuk legnagyobb) az alacsonyabb tagok (hangyasav, ecetsav), de azok a savak, melyekben a negativ carboxyl-csoport

nagy számú pozitivgyökkel van egyesülve (ilyen pl. a vajsav), igen gyengék, mivel ezeknek dissociatio-foka csekély.

Fontosabb képződési módjaik: 1. Ha a primär alkoholokat és aldehydeket oxidáljuk:

(aethylalkohol) $CH_3 - CH_2 . OH + O_2 = CH_3 - CO . OH$ (ecetsav)
(acetaldehyd) $CH_3 - CHO + O = CH_3 . CO . OH$ (ecetsav)

2. Ha az alkylgyököknek cyanvegyületeit (ú. n. *nitrileket*) higított savakkal vagy lúgokkal főzzük:

(acetonitril) $CH_3 - CN + 2H_2O + HCl = CH_3 - CO . OH + (H_4N)Cl$*

3. Ha az alkoholátokra szénoxidgáz hat:

(aethylalkoholát) $C_2H_5ONa + CO = C_2H_5CO.ONa$ (propionsavas nátr.)

Hangyasav $H . CO . OH$. Szabad állapotban a hangyákban, némely hernyókban (Bombyx processionea), egyes fenyűfélék leveleiben, izzadságban, csalánban stb. található. Régebben főképen a hangyáknak vízzel való desztillációja útján készült. Többféle módon képződik, így methylalkoholból, hidrogéncyánidból HCN az említett reakciók szerint, továbbá, ha chloroformot alkoholban oldott KOH-dal főzünk $CHCl_3 + 4KOH = H - COOK + 3KCl + 2H_3O$, vagy ami igen nevezetes, ha nátronmészre 200—220°-on CO gáz hat: $CO + NaOH = H - COONa$. Rendszerint azonban úgy állítják elő, hogy oxálsavat glycerinnel hevítenek, amikor lényegében véve az oxálsav $H_2C_2O_4 = H - COOH + CO_2$ egyenlet értelmében bomlik.*

A vízmentes hangyasav színtelen, szúrós szagú folyadék, mely a bőrön hólyagot húz, *fs.* = 1·22, *fp.* = 100·6°; 0°-ra lehűtve kristályos tömeggé fagy; 160°-ra hevítve CO_2 és H-re bomlik. Tömény kénsav vízelvonó hatása folytán CO és H_2O képződik belőle. Ammoniás ezüstnitrát-oldatból a melegítéskor színezüstöt, a mercurioxidból pedig színhiganyt választ ki (aldehydreakció). A hangyasav chemiai jelleme e sorba tartozó tagokétól eltérő, amit az említett két

* A vízmentes hangyasav, ólomsójának H_2S-gázzal való elbontása útján készül.

*$CH_3 - CN + 2H_2O = CH_3 \cdot COOH + NH_3$

utóbbi reakció is bizonyít. S minthogy nem csak az egybázisú savak, hanem az aldehydek sajátságait is mutatja, indokolva van fönnebb használt szerkezeti képlete is.

Sóit *acidum formicicum* után *formiátok*-nak nevezik s ezek hangyasavból és fémek carbonátjaiból könnyen előállíhatók s többnyire vízben oldhatók. *K*- és *Na*-sójából KOH-dal hevítve $H-COOK+KOH=$ $=K_2CO_3+H_2$ egyenlet értelmében egészen tiszta hidrogén fejlődik. Ezüst és higany sójából hevítéskor ezüst illetve higany válik ki. A hangyasavat és sóit gyógyszerül és a chemiai iparban használják.

Ecetsav. CH_3-COOH. Már az ókorban ismerték a borból készült ecetet, de csak *Lavoisier* mutatta ki, hogy képződéséhez levegő szükséges és összetételét *Berzelius* állapította meg (1814). Szabad állapotban, sók és összetett aetherek alakjában a növényországban található. Előfordul az állati szervezetben is, így pl. az izzadságban, izomnedvben, vizeletben stb. Képződik a fa, cukor, borkősav, stb. száraz desztillációjakor (faecet), a borszesz ecetsavas erjedésekor és számos szénvegyület oxidációjakor. Többfélekép készítik, de rendszerint a fa száraz desztillációjakor kapott nyers faecetből * vagy szeszes folyadékoknak erjesztése útján állítják elő. Házilag sörből és kiváltképpen borból; gyárilag pedig felhigított borszeszből készítik *(gyors ecetgyártás)*. Mindkét esetben az alkoholt a levegő oxigénje oxidálja, az ecetbakterium (*Mycoderma aceti. Bacterium aceti*) által termelt enzym („alkoholoxidáz") közreműködésével. Ha a folyadék alkohol-tartalma 10%-nál nem több és a hőmérséklet 33° körül van, akkor rövid idő alatt ecetsavvá lesz. Ez gyárilag úgy történik, hogy kettős fenekű fakádat, melynek felső feneke és oldala át van lyukasztva, ecetbe áztatott vagy még célszerűbben tiszta ecetbakterium-tenyészettel átitatott bükkfaforgácscsal megtöltenek és erre mintegy

* A nyers faecetből úgy állítják elő, hogy azt Na_2CO_3-tal telítik és a kapott nátriumacetátot 250°-ra való hevítéssel megtisztítják s azután tömény kénsavval elegyítve a képződött ecetsavat ledesztillálják.

20% ecettel elegyített 6—10%-os borszeszt öntenek. A nagy felületen szétoszló alkohol a kád likacsain betóduló levegő hatására nagy részben ecetsavvá oxidálódik* és egy-kétszeri rátöltéssel teljesen ecetsavvá alakul, mely aztán a kád alján gyül össze. A feltöltögetés elkerülése végett két-három kádat is szokás egymás fölé helyezni. A közönséges asztali ecetben 3—4% ecetsav van.**

A vízmentes ecetsav színtelen, szúros szagú, vízzel, alkohollal és aetherrel minden arányban elegyedő folyadék, mely a bőrön hólyagot húz. Lehűtve kristályos tömeggé fagy meg (jégecet), mely 16·7°-on ismét megolvad, fs.= 1·055, *fp.*= 118°, Vízzel kontrakció közben elegyedik. Az egészen tömény ecetsav gőz emeggyújtható. Sóit *acidum aceticum* után *acetát*-ok nak nevezik s ezek legkönnyebben előállíthatók a fémoxidok vagy fémcarbonátoknak ecetsavban való feloldása útján. A normális acetátok vízben könnyen oldódnak, a Fe, Al, Pb, és Cu bázisos sói vízben nehezen oldhatók. Az alkalifémek acetátjai egy mol. ecetsavval savanyúsókká egyesülnek. A *nátriumacetát* $C_2H_3O_2Na$, 3 mol. vízzel kristályosodik és csak 310° felett bomlik. A *norm. ólomacetát* $(C_2H_3O_2)_2$ Pb, $3H_2O$, négyoldalú hasábokban kristályosodik s rendszerint ólomoxidnak ecetsavban való feloldása útján készül. Édeskés ízű, ezért *ólomcukornak* is nevezik. E só ólomoxiddal főzve bázisos *ólomacetáttá* lesz: $(C_2H_3O_2)$ Pb . OH. Az ú. n. *ólomecet* különféle bázisos ólomacetát, lúgos kémhatású oldata, melyből a becses *ólomfehér*-festéket is készítik. A *rézacetát* $(C_2H_3O_2)_2Cu . H_2O$, kékeszöld színű kristályos só. A réznek bázisos sója a kereskedésben *grünspan* név alatt fordul elő s igen könnyen képződik, ha a réz ecetsav jelenlétében levegővel érintkezik. Az ólom és rézsók rendkivül

* Ilyenkor kis mennyiségű aldehyd és ecetaether is keletkezik, amitől a gyári ecet kellemes zamatot kap.

** A gyári ecetsavból készített asztali ecetet olykor H_2SO_4-val is hamisítják, hogy csipősebb legyen; ezt igen könnyen felismerhetjük, ha az ecetet porcelláncsészében kevés cukorral keverve vízfürdőn bepárologtatjuk, amikor a cukor az el nem párolgó kénsavtól elszenesedvén, megbarnul.

mérgesek. Az ecetsavat és sóit gyógyszerül és iparban használják.

Propionsav, $CH_3—CH_2—COOH$. Olajszerű folyadék, *fs.* = 0·992, *fp.* = 140°. Sóit *propionátoknak* hívják.

Vajsav-nak két izomerjét ismerjük: a *norm. vajsav* $CH_3—CH_2—CH_2—COOH$ avas szagú, sűrű folyadék, *fs.*=0·9587, *fp.*=163°, mely vízben és borszeszben könnyen oldódik. Előfordul némely növényekben, huslében, izzadságban, kiváltképen pedig a vajban, mint vajsavasglycerin. Képződik cukorból, keményítőből az ú. n. vajsavas erjedéskor, a *vajsav*-baktérium (Bacillus subtilis) hatása folytán: $C_6H_{12}O_6 = C_4H_8O_2 + 2CO_2 + 2H_2$; továbbá a fehérjefélék oxidációjakor és rothadásakor. Az *izovajsav* pedig $(CH_3)_2 = CH — COOH$, az izobutylalkoholból oxidációkor keletkezik, s szabad állapolban főleg a hegyi arnika (Armica montana) és a Szentjános-kenyérben található. A vajsav sóit *butirát*-oknak nevezik.

Valeriánsav-nak már 4 izomerje lehetséges, melyek közül a gyógyszerül is használt *valeriánsav* vagy *baldriánsav* a legfontosabb, s tulajdonképen az inaktiv *izovaleriánsavnak* $(CH_3)_2=CH—CH_2—COOH$ és az (aktiv jobbra fordító) *valeriánsavnak:* $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > CH—COOH$ (methylaethyl-ecetsav) elegyéből áll és mesterségesen az erjedési amylalkoholnak chrómsavval való oxidációja útján készül. Színtelen, sajátságos kellemetlen szagú folyadék. Előfordul a mezei macskagyökérben (Valeriana officinalis), az izzadságban, érett sajtokban. Sóit *valeriánát*-oknak nevezik.

Capronsav, $CH_3(CH_2)_4COOH$ olajszerű folyadék. Glycerinnel való összetett aethere a tehén és kecsketejben, továbbá a kókuszolajban* található s képződik a vajsavas erjedéskor is. Ugyanazokban található a *caprylsav* $CH_3(CH_2)_6COOH$, *op.* = 16·5°, hasonlókép a *caprinsav* $CH_3(CH_2)_8COOH$ is, *op.* = 31·4°.

* A kókuszolajban előforduló zsírsavak chemiai vizsgálatával *Görgey Arthur* foglalkozott, kinek szabadságharcunk történetében olyan kiváló szerep jutott. Erről szóló tanulmánya Bécsben 1848-ban jelent meg.

Palmitinsav, $CH_3(CH_2)_{14}COOH$, egyik fő alkatrésze az állati zsíroknak. Szabad állapotban a pálmaolajban, vegyületei a cetvelőben, méhviasszban találhatók. Fehér, vízben oldhatlan kristályos test, *op.*$=62^0$. Hozzá hasonló a *margarinsav* $C_{16}H_{33}COOH$, *op.*$=59{\cdot}9^0$, de ez a zsírokban nem található.

Stearinsav, $CH_3(CH_2)_{16}COOH$. Glycerinnel való összetett aethere az állati zsírokban, legnagyobb mennyiségben a faggyúfélékben találhatók. Fehér kristályos test op.$=62{\cdot}2^0$. A gyertya készítésére használt *stearin* a palmitin- és stearinsavnak az elegye. *Na*- és *K*-sóját közönségesen szappannak, *Zn*- és *Pb*-sóját pedig *tapasznak* (flastrom) nevezik.

Gyertyagyártás. A közönséges faggyúgyertya bemártás vagy öntés útján készül. Előbbinél a kifeszitett bélt megolvasztott faggyúba többször alámerítik, míg a kivánt vastagságú lesz. Az öntött gyertyát pedig úgy készítik, hogy az ón- és ólomötvözetből való formák tengelyébe belet húznak, s a formát megolvasztott faggyúval megtöltik. A stearingyertyák gyártásához való stearint úgy kapják, hogy főleg ökör- és juhfaggyút oltottmésszel, kénsavval vagy túlhevitett vízgőzzel elbontanak (l. zsíroknál) és a szabaddá váló zsírsavakat túlhevitett vízgőzzel átdesztillálják s azután a félkemény párlatot meleg fémlapok között kisajtolják, az olajsav eltávolítása végett. A visszamaradó szilárd tömeget kevés viasszal vagy paraffinnel összeolvasztják, hogy kihüléskor törékeny kristályos tömeggé ne válhasson s végül géppel gyertyát öntenek belőle.

A szappanfőzésnek rövidre fogott lényege abban áll, hogy a különféle állati és növényi zsiradékokat NaOH- vagy KOH-dal főzik, amikor a zsírsavaknak nátrium (kemény szappan), illetve káliumsója (lágy szappan) és glycerin képződnek. A kapott enyvszerű folyadékot elégséges konyhasóval elegyítik (kisózzák), amikor a kiváló úgynevezett *szinszappan* felül, a glycerin stb. az üst fenekén (fenéklúg) gyül össze. A szinszappant a habos részek eltávolítása végett fenéklúggal vagy friss lúggal tovább főzik s kihülés után formákba sajtolják. Az emlitett enyvszerű folyadék befőzése útján kapják a kevésbé tiszta ú. n. *enyvszappant.*

A szappan kevés tiszta vízben átlátszó folyadékká oldódik, de Ca és Mg tartalmú vízben (kemény víz) az oldhatatlan Ca és Mg szappan képződése miatt csapadék keletkezik. Sok víztől részben alkalihydroxidra és zsírsavra bomlik, ezen alapszik szennytisztító sajátsága. A szabaddá váló alkalihydroxid ugyanis a szövet zsíros foltját emulzió alakban feloldja s annak eltávolítását a képződő hab mechanikai módon is elősegiti.

Zsírsavak származékai.

A zsírsavakban a szénhez kapcsolt hidrogénatomok és a carboxylban (COOH) lévő OH-gyök halogénekkel vagy az egyvegyértékű amidogyökkel — NH_2, az OH-gyök oxigénje pedig a kéncsoport elemeivel (S, Se, Te) helyettesíthető, minek folytán a zsírsavak különféle származékai keletkeznek.

a) Zsírsavak halogénszármazékai.

A zsírsavakban a szénhez kapcsolt hidrogénatomoknak halogénekkel való helyettesítése által nemcsak a savi jelleg marad meg, hanem az erősen negativ halogének belépése folytán a származó savak erőssége is növekedik, mivel ezáltal dissociatiójuk foka is nagyobbodik.

E savak közül legerősebbek a chlórszármazékok, melyek a keletkező hidrogéntől a megfelelő savakká alakulnak át. Több sójukat is ismerjük.

Többféle módon képződnek, így ha a savakra napfényen *S*, *P* jelenlétében *Cl* vagy *Br* hat, vagy ha az alkoholok és aldehydek chlórszármazékait oxidáljuk. Így például a trichlóraldehyd vagy chloralból oxidációkor trichlórecetsav keletkezik $CCl_3 - CHO + O = CCl_3COOH$.

Példa kedvéért megemlítjük a *mono-*, $CH_2Cl - COOH$, a *di-*, $CHCl_2 - COOH$ és *trichlórecetsavat* $CCl_3 - COOH$, az első és utolsó kristályos, a második folyós. A három között legerősebb sav a trichlórecetsav, mivel ennek dissociatofoka a három között a legnagyobb.

A sok izomerszármazék megkülönböztetése α, β, γ, stb.-vel szokásos. Így a carboxyl-csoport mellett levő szénatomot α-val, az ezután következő β-val, γ-val s így tovább, jelölik. Ennek megfelelőleg a monochlór-származékok közül pl. az *α-chlórpropionsavat* (fp.= 186°) $CH_3 - CHCl - COOH$, a *β-chlórpropionsavat* (203·5°) $CH_2Cl - CH_2 - COOH$; a dichlór-származékok közül pedig *αα-dichlórpropionsavat* (fp.= 185 — 190°) $CH_3 - CCl_2 - COOH$, a *βα-dichlórpropionsavat* (fp. = 210°) $CH_2Cl - CHCl - COOH$ szerkezeti képletekkel különböztetik meg. E szerkezetbeli különbségeiket chemiai reakcióik is bizo-

nyítják; így például az α-chlórpropionsavból vízzel vagy lúgokkal való főzéskor α-oxypropionsav ú. n. erjedési tejsav keletkezik:

$$\underset{\alpha\text{-chlórpropionsav}}{CH_3 - CHCl - COOH} + HOH = \underset{\alpha\text{-oxypropionsav, erjedési tejsav}}{CH_3 - CH(OH) - COOH} + HCl$$

míg a β-származékból telítetlen sav, ez esetben acrylsav képződik:

$$\underset{\beta\text{-chlórpropionsav}}{CH_2Cl - CH_2 - COOH} + HOH = \underset{\text{acrylsav}}{CH_2 = CH - COOH} + HCl + H_2O$$

b) Savgyökök halogénvegyületei.

A OH-gyöknek halogénekkel való helyettesítése révén származnak. Szúrós szagú, levegőn füstölő folyadékok. Víztől elbomlanak s ekkor megfelelő savvá változnak át. A bomlás annál erélyesebb, minél könnyebben oldható az illető sav.

Többféle módon képződnek, így pl. ha a savakra vagy sóikra PCl_5, PCl_3, $PClO_3$, vagy ha az aldehydre Cl— gáz hat:

$CH_3 - COOH + PCl_5 = POCl_3 + HCl + CH_3 . CO . Cl$ (acetylchlorid)

$2CH_3 - COONa + POCl_3 = NaPO_3 + 2NaCl + CH_3 . CO . Cl$

(acetaldehyd) $CH_3 . CHO + Cl_2 = HCl + CH_3 . CO . Cl.$

E vegyületek között példaképen felhozott *acetylchlorid* $CH_3 . CO . Cl$ a legismertebb. Színtelen, füstölgő folyadék, fp. = 55°.

c) Savanhydridek.

A savgyökök oxidjait inkább anhydrideknek nevezik. Semleges kémhatású vegyületek, melyek szerkezetük szerint *egyszerüek*, ha bennük mind a két savgyök ugyanaz, például *acetyloxyd vagy ecetsavanhydrid* $(C_2H_3O)_2O$ (szúrós szagú folyadék, fp. = 137°), vagy *vegyesek*, ha két különböző savgyök van bennük, pl. *acetylformyloxyd* $(HCO) - O - (C_3H_2O)$ fp. = 29°.

E vegyületek képződnek az előbbeniekből, ha azokat az alkali-fémek vízmentes sóival melegítjük:

$CH_3 . COCl + CH_3 . COOK = KCl + (C_2H_3O)_2O$ ecetsavanhydrid.

d) Thiosavak.

Úgy származnak, ha a savak OH-gyökében az oxigénatomot S-nel pótoljuk. Többnyire akkor keletkeznek, ha a savakra P_2S_5 hat:

(ecetsav) $5(C_2H_3O)OH + P_2S_5 = P_2O_5 + 5(C_2H_3O)SH$ (thioecetsav).

Legismertebb ezek között a példaképen felhozott *thioecetsav*, fs. = 1·074, fp. = 93°, melynek sóit *thioacetátoknak* nevezik. Összetett aetherei közül is több ismeretes.

e) Amidoszármazékok.

Az aminektől abban különböznek, hogy ezek akkor származnak, ha az NH_3-ban a hidrogénatomokat savgyökökkel helyettesítjük. A savgyökök száma szerint *primär, secundär* és *tertiärek*, vagy *vegyesek*, ha az NH_3 hidrogénatomjai részben savgyökkel, részben alkoholgyökkel van helyettesítve. Pl. *Acetamid* $C_2H_3O—NH_2$, op. = 82° fp. = 222° (primär amid). *Diacetamid* $(C_2H_3O)_2NH$, op. = 77° (sec. amid). *Triacetamid* $(C_2H_3O)_3N$ (tert. amid). *Methylacetamid* $C_2H_3O — NH — CH_3$ (vegyes amid).

A zsírsavak amidjai többnyire szilárd, kristályos testek, alkohol és aetherben, az alacsonyabb tagok vízben is oldhatók. Az amineknél sokkal gyengébb bázisok, a bennük lévő savgyök miatt, ezért erősebb savakkal egyesülnek ugyan, de e vegyületek kevésbbé állandók. Vízzel, KOH-dal vagy savakkal főzve ammoniumsókká alakulnak át; HNO_2-tól az aminekhez hasonlóan változnak:

$$\underset{\text{acetamid}}{C_2H_3O — NH_2} + H_2O = \underset{\text{amm. acetát}}{C_2H_3O_2(NH_4)}$$

$$C_2H_3O — NH_2 + HNO_2 = \underset{\text{ecetsav}}{C_2H_3O . OH} + N_2 + H_2O$$

Képződnek: 1. ha a zsírsavak ammoniumsóit hevítjük, vagy ha 2. a savgyökök halogénvegyületeire és 3. oxidjaira (savanhydridekre) NH_3 hat:

1. (amm. acetát) $C_2H_3O_2(NH_4) = H_2O + C_2H_3O . NH_2$ (acetamid)
2. (acetylchlorid) $C_2H_3O . Cl + 2NH_3 = (NH_4)Cl + C_2H_3O . NH_2$
3. (ecetsavanhydrid) $(C_2H_3O)_2O + 2NH_3 = C_2H_3O_2(NH_4) + C_2H_3O . NH_2$.

Az amidovegyületeknek számos halogén és egyéb származékait is ismerjük.

f) Amidosavak.

A zsírvsavak amidoszármazékai igen fontos vegyületek, mivel közülök több a növény- és állatországban található, melyeknek életfolyamatában nagy jelentőségük van. E vegyületek a zsírsavakból legegyszerűbben úgy vezethetők le, ha azokban egy hydrogénatomot az amidogyökkel NH_2 helyettesítünk. Pl.:

(ecetsav) $CH_3 — COOH \rightarrow CH_2NH_2 — COOH$ (amidoecetsav)

Többnyire édes ízű, vízben könnyen oldódó, de alkohol vagy aetherben oldhatlan testek. Semleges kémhatásúak, de egyaránt sav- és bázissajátságúak, a mennyiben savakkal is fémoxidokkal is sónemű testeket alkotnak. Több izomerjük ismeretes, a szerint a mint a helyettesítés a CH_3 vagy a CH_2 gyökben történt.

Képződnek akkor: 1. ha a savak halogénszármazékait NH_3-val hevítjük, vagy 2. ha a cyánzsírsavakra keletkező hidrogén hat:

$$1.\ \underset{\text{monochlórecetsav}}{CH_2Cl - COOH} + 2H_3N = \underset{\text{amidoecetsav}}{CH_2NH_2 - COOH} + (H_4N)Cl$$

$$2.\ \underset{\text{cyánhangyasav}}{CN - COOH} + 2H_2 = \underset{\text{amidoecetsav}}{CH_2NH_2 - COOH}$$

Amidoecetsav (*glycocoll*,* enyvcukor). $CH_2 . NH_2 - COOH$. Legelőször enyvből állították elő forró kénsavval. Csekély mennyiségben a cukornádban, továbbá a köszvénybetegek vérében és vizeletében található. Rombos oszlopokban kristályosodik. Fe_2Cl_6-tól intensiv vörös színű lesz. BaO-dal hevítve methylaminra és CO_2-ra bomlik szét. Származékai közül a *methylglycocoll* vagy *sarkosin* $\begin{matrix} CH_2NH - CH_3 \\ \cdot \\ COOH \end{matrix}$ a húslében előforduló kreatin bomlásterméke, melyet mesterségesen először monochlórecetsavból és methylaminból állítottak elő:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ \cdot \\ COOH \end{matrix} + CH_3NH_2 = \begin{matrix} CH_2NH . CH_3 \\ \cdot \\ COOH \end{matrix} + HCl$$

Képződik a koffein és theobrominnak barytvízzel való főzésekor is.

Vízben könnyen oldható, op. = 210 — 220°, de ekkor el is bomlik. Az *α-amidoproprionsav* vagy *alanin* $CH_3 - CH(NH_2)COOH$ az α-chlorproprionsavból képződik az említett módon; szublimálható, op. = 225°. *α-amidoisovaleriánsav* vagy *butalanin*, $(CH_3)_2CH . CH(NH_2)COOH$ a szarvasmarha hasnyálmirigyében található, megolvadás nélkül szublimálható. Fénylő prizmák. Előállítható a brómizovaleriánsavból

* E nevet az „édes" és „enyv" görög neve után képezték.

NH_3-val. *α-amidoizocapronsav* vagy *leucin* $(CH_3)_2CH . CH_2CH(NH_2) . COOH$ előfordul a szarvasmarhák hasnyálmirigyében, a lépben, pankreasban, lymphában s képződik a fehérjefélék rothadásakor vagy ha azokat lúgokkal vagy savakkal főzzük. Többféle módon készíthető, de a kapott leucinok főleg optikai sajátságaikban egymástól különbözők.

4. Telítetlen savak. Olajsavak. $C_nH_{2n-1}(COOH)$.

Összetételük abban különbözik a zsírsavakétől, hogy bennük két hidrogénatommal kevesebb van. Hasonló módon képződnek, mint a zsírsavak; így az olefinalkoholokból oxidáció folytán:

$$\underset{\text{allylalkohol}}{CH_2=CH-CH_2.OH} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{allyaldehyd}}{CH_2=CH-CHO} \xrightarrow{+O}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{acrylsav}}{CH_2=CH-COOH}$$

Sajátságaik a zsírsavakéhoz hasonlók, de azoktól főleg abban különböznek, hogy a kettős kapcsolódás miatt adicióra képesek. Ezért közvetlenül egyesülnek a keletkező hidrogénnel vagy a halogénekkel, a mikor zsírsavak, illetve azoknak halogénszármazékai keletkeznek:

$$\underset{\text{acrylsav}}{CH_2=CH-COOH} + H_2 = \underset{\text{propionsav}}{CH_3-CH_2-COOH};$$

$$\underset{\text{acrylsav}}{CH_2=CH-COOH} + Br_2 = \underset{\text{dibrómpropionsav}}{CH_2Br-CHBr-COOH}$$

Igen jellemző sajátságuk, hogy KOH-dal összeolvasztva, a kettős kapcsolódás helyén szétszakadnak s ennek folytán két egybázisú zsírsav keletkezik belőlük:

$$\underset{\text{acrylsav}}{CH_2=CH-COOH} + 2H_2O = \underset{\text{hangyasav}}{H-COOH} + \underset{\text{ecetsav}}{CH_3-COOH} + H_2$$

Acrylsav $CH_2=CH-COOH$, e sornak első tagja, mely leginkább a propionsavnak β-halogénszármazékából készül, alkoholos KOH-oldattal:

$$\underset{\beta\text{-jódpropionsav}}{CH_2J-CH_2-COOH} + KOH = \underset{\text{acrylsav}}{CH_2=CH-COOH} + KJ + H_2O$$

Ecetsav szagú folyadék, fp. = 141°. Hosszú ideig tartó állás közben polymerizálódik; Zn és H_2SO-val melegítve propionsavvá lesz. Sói és halogénszármazékai közül több ismeretes.

Crotonsav C_3H_5COOH, két izomerjét ismerjük, a *normalisból* $CH_3—CH=CH—COOH$, mely csekély mennyiségben a nyers faecetben található, keletkező hidrogénnel norm. vajsav lesz, op. = 72°, fp. = 182°.

Angelikasav C_4H_7COOH, valeriánsav és ecetsavval együtt az Angelica archangelica gyökerében található szabad állapotban, fp. = 135°.

Olajsav, $C_{17}H_{33}COOH$. E sornak legfontosabb tagja, mely legtöbb zsírban és főleg az olajokban (olivaolaj, mandolaolaj, csukamájolaj) glycerinnel vegyülve található és melléktermékként a stearingyártásnál kapják. Tiszta állapotban szagtalan; levegőn oxidálódva sárgás színű és avas szagú lesz, fs. = 0·893°, fp. = 223° Salétromsavval oxidálva alacsonyabb zsírsavak keletkeznek belőle. Salétromossavtól az izomer *elaidinsavvá* (op. = 51°) lesz. Sóit *oleátoknak* nevezik, melyek közül a káliumoleát vagy orvosi szappan úgy készül, hogy mandolaolajat megfelelő mennyiségű KOH-dal főznek.

Tisztán előállítható úgy is, hogy mandolaolajat KOH-dal főzünk s a vizes oldatból a képződött káliumoleátot ólomacetáttal, mint ólomoleátot leválasztjuk. A megszárított ólomsót aetherrel extraháljuk, melyben csak az ólomoleát oldódik. Az aetheres oldatot sósavval elbontjuk s a képződött csapadékról ($PbCl_2$) az olajsavat leszűrjük, besűritjük s alacsony nyomás alatt frakcionálván, megtisztítjuk.

Az olajsavhoz nagyon hasonlók, bárha nem tartoznak ebbe a sorba: a *lenolajsav*, $C_{18}H_{32}O_2$, mely főképen a száradóolajokban található glycerinnel vegyülve; a *ricinusolajsav* $C_{18}H_{34}O_3$ kristályos, op. = = 16·5°, glycerinvegyülete a ricinusolajban fordul elő.

VI. Aetherek.

Az alkoholgyököknek oxigénvegyületeit *aetherek-nek* nevezik; általános képletük tehát, ha az alkylgyök

egyvegyértékű: R_2O. Az aetherek az alkoholok anhydridjeinek tekinthetők, amennyiben két molekula alkoholból származnak egy mol. víz kiválása folytán és szerkezetük az anorganikus vegyületek közül leginkább a fémoxidoknak felel meg. Egyazon alkoholgyököt tartalmazó aethert *egyszerű aethernek*, pl. $(C_2H_5)_2O$ = = *aethyloxid*, *aethylaether*, különbözőkből állót pedig *vegyesaethernek* is nevezik, pl. $CH_3—O—C_2H_5$ *methylaethyloxid, methylaethylaether*. Semleges kémhatású, vízben alig oldódó vegyületek; az alacsonyabb tagok illékony folyadékok, a magasabbak szilárdak. Bennük valamennyi hidrogénatom szénhez lévén kapcsolva, igen indifferens testek. Oxidációkor ugyanazon termékek keletkeznek belőlük, mint a nekik megfelelő alkoholokból. PCl_5-tól alkylchloridokra szétesnek s hasonlóan viselkednek a haloidsavakkal szemben (100°-on) is:

$$\underset{\text{methylaethylaether}}{(CH_3)(C_2H_5)O} + PCl_5 = \underset{\text{methylchlorid}}{CH_3Cl} + \underset{\text{aethylchlorid}}{C_2H_5.Cl} + POCl_3;$$

$$\underset{\text{methylaethylaether}}{(CH_3)(C_2H_5)O} + 2HJ = \underset{\text{m.-jodid}}{CH_3J} + \underset{\text{ae.-jodid}}{C_2H_5J} + H_2O.$$

Vízzel vagy nagyon higított kénsavval 150°-ra melegítve a megfelelő alkoholok képződnek belőlük.

Képződnek: 1. ha az alkylhaloidokra ezüstoxid vagy alkoholos oldatban nátriumalkoholát hat, utóbbi esetben vegyes aether is:

$$\underset{\text{aethyljodid}}{2C_2H_5J} + Ag_2O = \underset{\text{aethylaether}}{(C_2H_5)_2O} + 2AgJ;$$

$$\underset{\text{nátr. aethylát}}{C_2H_5 . ONa} + \underset{\text{propylchlorid}}{C_3H_7Cl} = NaCl + \underset{\text{aethylpropylaether}}{(C_2H_5)(C_3H_7)O}.$$

2. Ha az alkylhydrosulfátokat alkoholokkal hevítjük:

$$\underset{\text{aethylhydrosulfát}}{C_2H_5 . HSO_4} + C_2H_5 . OH = \underset{\text{aethylaether}}{(C_2H_5)_2O} + H_2SO_4;$$

$$\underset{\text{methylhydrosulfát}}{CH_3HSO_4} + C_2H_5 . OH = \underset{\text{methylaethylaether}}{CH_3 — O — C_2H_5} + H_2SO_4.$$

Methylaether (methyloxid). $(CH_3)_2O$. A szoba hőmérsékletén aetheres szagú gáz, mely —23°-on folyadékká sűríthető és a methylalkoholnak kénsavval való hevítése útján készül.

Aethylaether (aethyloxid, aether), $(C_2H_5)_2O$. Színtelen, könnyen elillanó, mozgékony, jellemző aetheres

szagú folyadék, fs. = 0·72, fp. = 35°. Vízben igen kis mértékben oldódik, alkohollal azonban minden arányban elegyíthető. Három térf. alkohol és 1 térf. aetherből álló elegyét (Hoffmann-féle cseppek) gyógyszerül használják. Kitünő oldószere a különféle szénvegyületeknek, nevezetesen a zsíroknak és gyantáknak. Rendkivül gyulékony, levegővel kevert gőze a meggyújtáskor igen hevesen robban. Belehelt gőze eszméletlenséget okoz. Borszeszből tömény kénsavval készítik a 2. reakció szerint. Az iparban és az orvosi gyakorlatban használják.

A hidrogénatomoknak halogénekkel való helyettesítése révén különféle származékai (pl. monochloraether $C_2H_4Cl—O—C_2H_5$ stb.) keletkeznek. A magasabb tagoknak több izomerjét ismerjük.

E sorba tartozó többi aetherek, valamint a telitetlen alkoholgyökök oxidjai közül megemlítjük a következőket: *cetylaether* $(C_{10}H_{33})_2O$, cetyljodidból készül, op. = 55°, kristályos: *vinylaether* $(CH_2 = CH)_2O$ fp. = 39°, *allylaet.* $(CH_2 = CH — CH)_2O$, fp. = 85°, a több vegyes aether, melyek csak tudományos szempontból nevezetesek.

A thioalkoholoknak (mercaptánok) megfelelő aetherek: a *thioaetherek v. alkylsulfidok* színtelen, aetheres, sokszor kellemetlen szagú folyadékok. Közöttük legfontosabb az *allylsulfid* $(CH_2{=}CH—CH_2)_2S$, mely fő alkatrésze a foghagyma olajának, színtelen, undorító szagú folyadék, fp. = 140°, vízben kis mértékben oldódik. Az *allyldisulfid* $(CH_2{=}CH—CH_2)_2S_2$, szintén a foghagymában (Allium sativum) található. Az allyl vegyületek nevüket is innen kapták.

E sulfidoknak oxidációs termékei a *sulfooxidok* és a *sulfonok:*

$(C_2H_5)_2S$	$(C_2H_5)_2SO$	$(C_2H_5)_2SO_2$
aethylsulfid	aethylsulfooxyd	aethylsulfon

A sulfooxidok a ketonoknak megfelelő vegyületek pl. $(CH_3)_2CO$ (dimethylketon) ⟶ $(CH_3)_2SO$ (methylsulfoxid); a sulfonok pedig úgy foghatók fel, mint a hydrokénessav H_2SO_2 összetett aetherei.

VII. Összetett aetherek vagy esterek.

Az alkoholgyököknek savmaradékokkal való vegyületeit *összetett aethereknek* vagy *estereknek* nevezzük. Chemiai szerkezetük a sóknak felel meg, amit bizonyít az is, hogy a sókéhoz egészen hasonló reakciók szerint is képződnek:

$$\underset{\text{kál. hydroxid}}{K(OH)} + \underset{\text{ecetsav}}{H(C_2H_3O_2)} = \underset{\text{kál. acetát}}{K(C_2H_3O_2)} + H(OH)$$

$$\underset{\text{aethylhydroxid}}{(C_2H_5)(OH)} + \underset{\text{ecetsav}}{H(C_2H_3O_2)} \rightleftarrows \underset{\text{aethylacetát}}{(C_2H_5)(C_2H_3O_2)} + H(OH)^*$$

Éppen ezért az összetett aethereket is (pl. aethylacetát, aethylhydrosulfát stb.) tudományosan úgy nevezik el, mint a sókat (pl. káliumacetát, káliumhydrosulfát stb.). A carbonsavak összetett aetherei, a szénben dúsak kivételével, többnyire illékony, semleges kémhatású, bomlás nélkül desztillálható és kellemes szagú folyadékok, melyek vízben jobbára oldhatlanok, de alkohol vagy aetherben könnyen oldódnak. A magasabb zsírsavak esterei többnyire szilárdak és a zsirokban, olajokban és a viaszfélék-

* Ezen átalakulás azonban csak részleges, vagyis az egymásra ható testek egyenértékű mennyiségeinek csak bizonyos része alakul át. Az átalakulást elősegíti ugyan a hevítés s bárha ilyenkor a reakció kezdetben gyorsabb is, de később mind lassabban és lassabban megy végbe, végül megállapodik; ennek folytán mind a négy vegyület egyidejüleg jelen van a folyadékban. Ennek oka abban rejlik, hogy a reakcióhő csekély volta miatt ellenkező irányban is végbemegy az átalakulás, más szóval a reakció megfordítható (reversibilis), melyben bizonyos idő mulva egyensúly áll be. Az ilyen megfordítható reakciónak (melyeket egyenletekben két ellentétes irányú nyíllal szokás kifejezni) egyensúlya azonban nem nyugvó (statikai), hanem mozgó (dynamikai), más szóval: egyensúlykor az idő egységében az egymásra ható anyagoknak ugyanakkora mennyisége tünik el, mint a mekkora a reversibilis átalakulás következtében visszaképződik. A chemiai egyensúly tehát a szünet nélkül végbemenő ellentétes irányú reakciók eredője. Az ilyen megfordítható reakciók teljessé válhatnak, ha a reakció egyik terméke a közegből eltávolíttatik. Így a felhozott példában a képződött aethylacetát desztilláció útján eltávolítható, vagy H_2SO_4-val a keletkező víz megköthető s ennek folytán a visszaalakulás lehetősége is megszünik.

ben találhatók. Vízzel melegítve részben az illető alkoholra és savra szétbomlanak. Gyorsabb és teljes ez az átalakulás, melyet az analogia alapján *szappanosodásnak* neveznek, ha az estereket lúgokkal melegítjük. Pl.

$$\underset{\text{aethylacetát}}{(C_2H_5)(C_2H_3O_2)} + KOH = \underset{\text{aethylalk.}}{C_2H_5 . OH} + \underset{\text{káliumacetát}}{C_2H_3O_2K}$$

E bomlás sebessége a bázisok reakcióképességétől függően különböző. NH_3 behatására a megfelelő alkohol és amid keletkezik belőlük:

$$\underset{\text{aethylacetát}}{(C_2H_5)(C_2H_3O_2)} + NH_3 = C_2H_5OH + \underset{\text{acetamid}}{(C_2H_3O) — NH_2}$$

Az említett reakción kívül képződnek: 1. ha az alkylhaloidokat ezüstsókkal hevítjük:

$$C_2H_5J + AgC_2H_3O_2 = AgJ + (C_2H_5)(C_2H_3O_2)$$

2. a savgyökök chlór- vagy oxigénvegyületeinek (savanhydridek) és alkoholoknak egymásrahatásakor:

$$\text{(acetylchlorid) } C_2H_3O . Cl + C_2H_5 . OH = \\ = (C_2H_5)(C_2H_3O_2) + HCl;$$

$$\text{(acetyloxyd) } (C_2H_3O)_2O + C_2H_5 . OH = \\ = (C_2H_5)(C_2H_3O_2) + H(C_2H_3O_2)$$

Az összetett aethereket rendszerint úgy állítják elő, hogy az illető alkoholt és savat vagy ennek sóját kénsavval elegyítve ledesztillálják. Pl.

$$\underset{\text{aethylalk.}}{C_2H_5 . OH} + \underset{\text{nátr. acetát}}{Na(C_2H_3O_2)} + H_2SO_4 = \underset{\text{aethylacetát}}{(C_2H_5)(C_2H_3O_2} + NaHSO_4$$

Aethylhydrosulfát (savanyú kénsavasaethyl, aethylkénsav, Liquor acidus Halleri) $C_2H_5HSO_4$ képződik aethylénnek tömény kénsavban történő abszorpciójakor. Tömény alkohol és tömény kénsav elegyítése útján készül. Erősen savanyú kémhatású folyadék, mely hevítéskor aethylénre és kénsavra, vízzel főzve pedig alkoholra és kénsavra bomlik.

A különféle alkoholgyököknek hydrosulfátjai, az ú. n. *aetherkénsavak* (a kénsav savanyú esterei) a hydrosulfátok sajátságaihoz hasonlók. Bennük a HSO_4 csoport hidrogénatomja fémekkel könnyen helyettesíthető s ennek folytán sónemű vegyületek

keletkeznek, pl. *káliumaethylsulfát* $C_2H_5KSO_4$; báryumaethylsulfát $Ba(C_2H_5 . SO_4)_2$, mely vízben oldódik, holott a báryumsulfát oldhatatlan.

Az alkoholgyököknek az aszimmetriás kénessavval ($HSO_2 . OH$) képezett estereit *sulfosavaknak* nevezik, melyekben a szénhez kapcsolt egyvegyértékű — $SO_2 . OH$ (SO_3H) csoport fordul elő. Ezek általában véve akkor képződnek, ha a sulfiteket alkylhaloidokkal tömény oldatban 120—150°-ra hevítjük, pl. $K_2SO_3 + C_2H_5J = KJ + C_2H_5 . SO_3K$ (aethylsulfosavas kálium). Összetett aethereit pedig úgy készíthetjük, ha az alkyljodidokat ezüstsulfittal melegítjük:

$$Ag_2SO_3 + 2C_2H_5J = 2AgJ + C_2H_5 . SO_2 . O . C_2H_5$$

(aethylsulfosavas-aethylester) A sulfosavak többnyire sűrű, vízben könnyen oldható folyadékok; lúgokkal főzve nem változnak meg, de velük összeolvasztva sulfitre és alkoholra bomlanak: $C_2H_5SO_3K + KOH = K_2SO_3 + C_2H_5OH$. A sulfosavak, valamint sóik és estereik közül többet ismerünk.

A bórsav, foszforsav, arzensav stb. összetettaetherei szintén ismeretesek. A szénhidrogének halogénszármazékai (l. ott) pl. CH_3Cl, C_2H_5J stb. a haloidsavak: HCl, HJ stb. összetettaethereinek tekinthetők, mert ezekben is a savmaradék alkoholgyökkel van egyesülve.

Aethylformiát (hangyasavasaethyl) $(C_2H_5)(HCO_2)$. Kellemes gyümölcsszagú folyadék. A rum és arak készítéséhez használják, ezért *rumaethernek* is nevezik, fp. = 54·4°. *Aethylacetát*, (*ecetsavasaethyl ecetaether*). $(C_2H_5)(C_2H_3O_5)$, gyümölcs szagú folyadék, fp. = 77°; némely francia borban és a belőlük készült cognacban található. *Izoamylacetát*, $(C_5H_{11})(C_2H_3O_2)$, az erjedési amylalkoholból készül, kellemes körte szagú, fp.=140° borszeszszel elegyítve *körteolaj* (pear-oil) név alatt szerepel. *Aethylbutirát* (vajsavasaethyl) $(C_2H_5)(C_4H_7O_2)$. ananász szagú, fp. = 120·9°, ananászolaj néven (pineapple-oil) rum készítéséhez használják. *Izoamylizovalerianát* (izovaleriánsavas-izoamyl) $(C_5H_{11})(C_5H_9O_2)$ alma szagú folyadék, fp.=196°, almaolaj néven (apple-oil) szerepel.

VIII. Cyánvegyületek.

A szén a háromvegyértékű nitrogénnel a negativ, egyvegyértékű cyángyököt — C≡N alkotja, mely sza-

bad állapotban nem ismeretes, de a különféle gyökökkel számos vegyületet alkot. Szabad állapotban e gyöknek önmagával való vegyülete: a dicyán $N{\equiv}C-$ $-C{\equiv}N$ (C_2N_2) ismeretes, mely kiváltképen akkor képződik, ha nitrogén-gázban széncsúcsok között elektromos szikrák ugranak át, vagy ha nagy nyomású nitrogén-gázban, különösen fémkálium jelenlétében, szenet huzamosan izzítunk.

Az egyvegyértékű cyángyök igen sok tekintetben hasonlít a halogénekhez, amit bizonyít az, hogy hidrogénnel a cyángyök is savat *CHN* (kéksav), fémekkel pedig a haloidsókhoz hasonló, velük gyakran izomorf sókat alkot, pl. káliumcyánid *KCN*, ezüstcyánid *AgCN* stb. Sőt az utóbbi ép úgy oldhatatlan, fehér túrós csapadék, mint a megfelelő *AgCl*, *AgBr*, *AgJ*. Ez okból szokás, mint az elemi gyököket, a cyángyököt is külön chemiai jellel *Cy*-nal jelölni.

Dicyán (cyángáz), C_2N_2. Színtelen, sajátságos, szúros, keserűmandola szagú gáz, rendkivül mérges. Vízben oldódik (4—5 térf.) s erősen lehűtve —22°-on vagy +20°-on 5. atm. nyomással színtelen, mozgékony folyadékká sűríthető. Meggyújtva szép biborvörösen szegélyezett lánggal ég el CO_2-dá, nitrogén kiválása közben. Endothermikus vegyület lévén, oxigéngázzal való elegye a meggyújtáskor rendkivül hevesen robban. A pozitivabb fémekkel (*K*, *Na*) melegítéskor tüzesedés közben fémcyánidokká egyesül $C_2N_2 + K_2 = 2KCN$; hasonlóképen a hidrogéngázzal 500° fölött hidrogáncyániddá *HCN*. A cyángáznak vizes borszeszben való oldatában huzamosabb idő mulva sóskasav és NH_3 keletkezik:

$$NC-CN + 4H_2O = \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + 2NH_3$$

E reakció az egyszerűbb cyánvegyületekre általánosan jellemző; így már a savaknál láttuk, hogy a cyángyöknek alkoholgyökökkel való vegyületeiből — a nitrilekből — savak képződnek, ha azokat savakkal vagy lúgokkal főzzük.

1. Fémcyánidok. M^nCy_n.

Hidrogéncyánid (cyánhidrogén, kéksav) *HCN*. Színtelen, mozgékony, könnyen illó folyadék, melynek kábító, keserűmandola szaga van. Irtózatos méreg, 0·05—0·1 gr.-ja halálos. Neve onnan származott, hogy régebben a berlinikéknek nevezett festékből készítették. Magasabb hőfokon elbomlik. A keletkező hidrogén hatására methylamin: $HCN + 2H_2 = CH_3 — NH_2$, lúgokkal vagy savakkal főzve pedig hangyasav és NH_3 képződik belőle: $HCN + 2H_2O = H — COOH + NH_3$. Utóbbi reakció alapján, mely teljesen analog a nitrilek előbb említett reakciójával, a kéksavat a hangyasav nitriljének — *formonitril* — is tekinthetjük. E felfogást jogosulttá teszi még az a reakció is, hogy ammoniumformiátból hevítéskor víz és kéksav keletkeznek: $H_4N . CHO_2 = 2H_2O + H — CN$.

Legkönnyebben előállítható* az egyszerű cyánidokból, ha azokat savakkal elbontjuk: $Hg(CN)_2 + 2HCl = HgCl_2 + 2HCN$. Kis mennyiségben hathatós gyógyszer. Gyógyszerül leginkább a keserűmandolavizet használják, mely úgy készül, hogy összezúzott keserűmandolából az olajat kisajtolják s a kapott lepényt vízzel és kevés borszeszszel leöntve langyos helyre teszik. A keserűmandolában levő amygdalinból a magvakban előforduló enzym, az ú. n. *emulzin*, erjesztő hatására cukor, benzaldehyd és kéksav képződnek: $C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_6H_5 . CHO + HCN$. Az említett keveréket ledesztillálják s annyi vízzel higítják, hogy 0·1%-os legyen.

A kéksav nyomait is kimutathatjuk, ha a vizsgált oldatot 3—4 csepp KOH-dal, 1—2 csepp $FeSO_4$-tal összerázzuk, azután pár csepp ferrichloridot öntvén hozzá, az egészet higított sósav fölöslegével keverjük. A kéksav mennyiségétől függően ilyenkor kék csapadék vagy kék színeződés áll elő. (A reakciókról később szólunk.)

Káliumcyánid (cyánkálium) KCN. Fehér nedv-

* Rendszerint sárgavérlúgsóból úgy készítik, hogy azt kétannyi vízzel higított kénsavval ledesztillálják:

$$\underset{\text{káliumferrocyánid, sárgavérlúgsó}}{2K_4Fe(CN)_6} + 3H_2SO_4 = 3K_2SO_4 + \underset{\text{ferrokáliumferrocyánid}}{K_2Fe_2(CN)_6} + 6HCN$$

szívó, kristályos tömeg. Vízben könnyen oldódik, ize lúgos és maró. Rendkivül heves méreg, 0·25 gr.-ja halálos A levegőn bomlik, ezért kéksav szagú: $2KCN + H_2O + CO_2 = K_2CO_3 + 2HCN$. Erélyes redukáló anyag, fémoxidokkal összeolvasztva azokat színfémmé redukálja.

Többféle módon állítják elő;* az ipari célokra valót manapság víztől mentes sárgavérlúgsó és K_2CO_3 összeolvasztása útján vagy úgy is készítik, hogy szén és K_2CO_3 izzó keverékén NH_3 gázt vezetnek keresztül: $C + K_2CO_3 + 2NH_3 = 3H_2O + 2KCN$. A káliumcyánidot az iparban galvános ezüstözésnél, aranyozásnál, termésarany kivonására, fotografiában stb. használják.

Ezüstcyánid (cyánezüst) *AgCN*. Fehér csapadék, mely előáll akkor, ha vízben oldható cyánidokat $AgNO_3$-tal elegyitünk: $AgNO_3 + KCN = KNO_3 + AgCN$. E fehér csapadék savakban nem, de KCN-oldatban *kálium-ezüstcyánidá* $KAg(CN)_2$ oldódik, melyet galvános ezüstözéshez használnak.

Mercuricyánid (cyánhigany) $Hg(CN)_2$. Szintelen, négyszögű oszlopok, vizben oldódik. Rendkivül heves méreg, mely úgy készül, hogy HgO-ot HCN vizes oldatával összeráznak s az oldatot kikristályositják.

2. Összetett cyánidok.

A fémek közül a *Cr, Mn, Co, Pt*, kiváltképen pedig a ***vas*** a cyánnal olyan összetett gyököket alkot, melyekben a vasat rendes kémszereivel már fel sem ismerhetjük. E vegyületekben a háromvegyértékű *tricyángyököt*

$$\begin{array}{ccccc} & -C & -N & =C & - \\ & \| & & | & \\ N & -C & =N & & \\ & | & & & \end{array}$$

tételezik fel, melyet C_3N_3 vagy Cy_3 is jelölnek. E tricyángyök a fémmel együtt savcsoportként szerepel. Legismertebbek az ilyenféle vegyületek közül azok, melyekben a négyvegyértékű s igen erősen negativ *ferrocyángyök* $Fe < \begin{matrix} Cy_3= \\ Cy_3= \end{matrix}$ vagy a három vegyértékű s szintén negativ *ferricyángyök* $Fe \begin{matrix} -Cy_3= \\ =Cy_3- \end{matrix}$ fordul elő. E komplexgyököknek hidrogén-

* Egészen tisztán úgy készíthetjük, hogy a borszeszes KOH-oldatba kéksav gőzét vezetjük, a mikor e só fehér kristályos por alakjában kiválik.

vegyületei igen erős savak, melyekben a hidrogénatomok fémekkel könnyen helyettesíthetők. Az így származó sókat *ferro-*, illetve *ferricyánidok*-nak nevezzük. Nem mérgesek s higított savakkal hidegen kéksavat nem fejlesztenek.

Hydrogénferrocyánid (ferrociánhidrogénsav), H_4FeCy_6, melynek káliumsója a *ferrocyánkálium* K_4FeCy_6 *sárgavérlúgsó* név alatt ismeretes. Sárga monoklin kristályok. Vízben jól oldódik. Mint előbb említettük e só képződik, ha ferrosók oldatát KCN-oldattal elegyítjük. Nagyban gyárilag úgy készül, hogy különféle nitrogéntartalmú állati hulladékokat, ú. m.: szarut, körmöket, szőrt, bőrt, szárított vért (innen kapta nevét is) K_2CO_3-tal és vasforgácscsal összeolvasztanak. A kihült tömeget vízben oldván, frissen készült $FeCO_3$-tal melegítik s az oldatból a sárgavérlúgsót kikristályosítják. Az említett anyagok összeolvasztásakor KCN s ebből $FeCO_3$-tal pedig sárgavérlúgsó képződik: $N_2 + 4C + K_2CO_3 = 2KCN + 3CO$; $12KCN + 2FeCO_3 = 2K_4FeCy_6 + 2K_2CO_3$.

Ferriferrocyánid, (oldhatatlan berlini-kék), $Fe_4(FeCy_6)_3$. Sötétkék por, mely dörzsölve szép vörösréz színű lesz. Mint sötétkék csapadék képződik, ha sárgavérlúgsó oldatába $FeCl_3$-oldat fölöslegét öntjük. E csapadéknak sóskasavban való oldatát kéktintának használják. Ha megfordítva: sárgavérlúgsó oldatába csak addig öntünk $FeCl_3$-oldatot, míg sötétkék csapadék képződik, akkor *káliumferriferrocyánid* $KFe(FeCy_6)$, ú. n. oldható berlini-kék keletkezik. E reakciók mennek végbe a HCN kimutatáskor (l. előbb).

Cupriferrocyánid $Cu_2(FeCy_6)$, sötét gesztenyebarna csapadék, mely akkor keletkezik, ha cuprisók oldatába sárgavérlúgsó oldatát öntjük. Barna festékül (Hatschett-barna) használják.

Hidrogénferricyánid (ferricyánhidrogén), $H_3(FeCy_6)$, melynek káliumsója a *káliumferricyánid v. vörösvérlúgsó*, $K_3(FeCy_6)$. Sötétvörös rombos prizmák, vízben intenziv vöröses-sárga színnel oldódik. Sárgavérlúgsóból úgy készül, hogy oldatába chlórgázt vezetnek, míg az oldat próbája $FeCl_3$-dal kék csapadékot nem ad: $2K_4(FeCy_6) + Cl_2 = 2KCl + 2K_3(FeCy_6)$.

Ferroferricyánid (turnbullkék), $Fe_3(FeCy_6)_2$. Igen szép sötétkék por, mely akkor képződik, ha $FeSO_4$-oldatba vörösvérlúgsó oldatát öntjük. Sóskasavban szintén oldódik és festékül használják.

A cyángyök *Mn, Cr, Co, Pt*-val is negativ jellemű összetettgyököt alkot, utóbbinak vegyületei az ú. n. *pleochroismust*

mutatják. Így pl. a *káliumplatinocyánid* $K_2(PtCy_4)$ a kristály tengelyre merőlegesen áteső fényben sárgás színű, a tengely irányában visszavert fényben pedig élénk kék; *a báryumplatinocyánid* $Ba(PtCy_4)$, citromsárga oszlopokból áll (ibolyáskék és sárgás- zöld színű pleochroismussal), Röntgen-sugaraktól élénk fénnyel világít (fluoreskál); *a magnesiumplatinocyánid* $Mg(PtCy_4)$, vérvörös színű prizmák (gyönyörű fémeszöld és kékesibolya színű pleochroismussal).

U. n. nitroprussidvegyületek származnak, ha a ferrocyánvegyületeket salétromsavval melegítjük, a mikor az egyik cyángyököt a *nitrosogyök NO* helyettesíti. Ezek között legfontosabb a *nátrium-nitrosoferripentacyánid* vagy *nitroprussidnátrium*, $Na_2([FeCy_5]NO)$, melynek oldatától az oldható fémsulfidok (K_2S, Na_2S stb.) oldata még igen nagy higításban is szép vörösesibolya színű lesz.

3. Cyán halogénvegyületei.

Cyánchlorid (chlórcyán), $CN.Cl$. Rendkivül kellemetlen szagú színtelen gáz, heves könnyezést okoz és igen erős méreg. Alacsony hőfokon folyadékká sűrűsödik. Képződik akkor, ha lehűtött 20%-os kéksavba chlórgázt vezetünk. A chlórnyomokat tartalmazó chlorcyán a napfényen a polymer cyanurchloriddá $(C_3N_3)Cl_3$ (tricyánchlorid) lesz, mely viasz lágyságú, átható egérürülék szagú és igen mérges test.

A cyánnak megfelelő bróm- és jódszármazékát is ismerjük.

4. Alkoholgyökök cyánvegyületei vagy nitrilek. R — C≡N.

Az alkoholgyököknek cyánvegyületeit nitrileknek* is nevezzük. Többnyire vízben oldhatatlan, aetheres szagú és semleges kémhatású folyadékok. Legjellemzőbb reakciójuk, mint már említettük, hogy vízzel, kivált pedig savakkal vagy lúgokkal főzve sav és H_3N keletkezik belőlük: $CH_3CN + 2H_2O = NH_3 + CH_3 — COOH$ (ecetsav). Nátriumamalgammal fejlesztett hidrogéntől aminekké alakulnak át: $CH_3 . CN + 2H_2 = CH_3 — CH_2 . NH_2$ (aethylamin). H_2S-dal egyesülve pedig thioamidokká lesznek: $CH_3 . CN + H_2S = CH_3 — CS — NH_2$ (thioacetamid).

Kétfélekép nevezik őket: 1. vagy a bennük előforduló gyökök után, vagy 2. a sav neve után, mely

* A nitrileket összetett aethereknek is tekinthetjük, a menynyiben bennük alkoholgyök a kéksav H(CN) maradékával van egyesülve.

belőlük képződik, pl. $CH_3 . CN$ = methylcyánid vagy acetonitril.

Képződnek: 1. ha az aetherkénsavak sóit KCN-dal desztilláljuk: $C_2H_5 . SO_4K + KCN = K_2SO_4 + C_2H_5 . CN$ (aethylcyánid, propionitril), 2. ha a zsírsavak ammoniumsóit vízelvonó anyagokkal pl. P_2O_5-dal hevítjük.

$$\text{(am.-acetát) } CH_3—COO(NH_4) \xrightarrow{-2H_2O} CH_3—CN \text{ (acetonitril)}$$

E sornak legalacsonyabb tagja a *hydrogéncyánid* (formonitril) HCN; a következő tag a *methylcyánid* (acetonitril) $CH_3 . CN$, fp. = 81·6°; az ezután következő: *aethylcyánid* (propionitril) $C_2H_5 . CN$, fp. = 93°. Az ezután következő tagoknak egypár izomerjét, valamint halogénszármazékait is ismerjük, pl. *α—dichlorpropionitril* $CH_4—CCl_2—CN$.

5. Cyán amidszármazékai.

Cyánamid, $CN—NH_2$.* Levegőn szétfolyó kristályos test, op. = 40°. Benne az amidgyök hidrogénje fémmel helyettesíthető, de másfelől HCl-dal is egyesül, így tehát egyben a savak és bázisok szerepét is játsza. Képződik, ha száraz NH_3-gázt cyánchlorid-gázzal elegyítünk: $2H_3N + CNCl = (H_4N)Cl + CN . NH_2$. *Dicyándiamid* $(CN)_2(NH_2)_2$, rhombos lemezek, op. = 205°. *Tricyánamid (cyánuramid, melamin)*, $(CN)_3(NH_2)_3$, színtelen monoklin oszlopok. Savakkal kristályos sókká vegyül.

6. Cyán oxigénvegyületei.

Cyánsav. Tautomer szerkezeti képlete HO—C≡N vagy HN=C=O. Az előbbi az ú. n. *normális cyánsav*, mely csak alkylszármazékaiban ismeretes, pl. *aethyl-*

* Bizonyos reakciói alapján e vegyület szerkezetét $C{\equiv}(NH)_2$ képlettel is jelölhetjük, ez esetben e vegyületet *carbodiimidnek* tekinthetjük. Mint előbb kifejtettük, a szerkezeti képletek az esetek túlnyomó számában világos képet nyujtanak az illető vegyület chemiai jellegéről, más szóval, hogy chemiai reakciókban miféle változásokat szenvednek, de mint a felhozott példából láthatjuk, egyazon vegyületet más szerkezeti képlettel is kell jelölnünk, hogy a különféle reakciókban mutatkozó különbségeket megmagyarázhassuk. Az ilyen különböző körülmények között különbözőképen viselkedő vegyületeket *tautomer*-vegyületeknek nevezzük s reakciójuknak megfelelőleg tautomer szerkezeti képletekkel jelöljük meg őket.

cyánát (cyánaetholin) $C_2H_5(OCN)$. Az utóbbi az ú. n. *izocyánsav* (carbonylimid)* egybázisú sav, melynek több sóját ismerjük. Színtelen, szúros szagú folyadék, mely a bőrön hólyagot húz. Már 0^0-on a polymer *cyámeliddé* lesz, mely porcellánszerű tömeg. Vizes oldata gyorsan ammoniumhydrocarbonáttá változik: $HNCO + 2H_2O = (H_4N)HCO_3$; ezért sóinak vizes oldata savaktól pezseg.

Káliumcyánát (káliumizocyánát) KNCO. Kristályos test, vízben könnyen oldódik, de abban NH_3 kiválása közben igen gyorsan $KHCO_3$-dá változik. Képződik a KCN oxidációjakor.

Ammoniumcyánát (ammoniumizocyánát) $(H_4N)NCO$. Fehér kristályos tömeg. Levegőn lassacskán, 39^0 körül teljesen ureummá változik, a melylyel izomer. Ezért ha híg vizes oldatát bepárologtatjuk, e só helyet ureumot kapunk. Így kapta Wöhler is először a mesterséges ureumot.

Cyánursav, $H_3N_3C_3O_3$. A cyánsav polymerje. Négyzetes oktaéderekből áll. Szintén tautomer, egyik alakja a normális, másik az izocyánursav. Hárombázisú sav, mely főképen savanyú sókat alkot. Na-sója hideg vízben könnyebben oldódik, mint melegben. Rézsója szép ibolya színű csapadékként válik le. E reakciókat kimutatására is használják.

A cyánsavval és izocyánsavval izomer a *durranósav* (hydrogenfulminát) $HON{\equiv}C$, mely csak aetheres oldatban ismeretes, szaga a kéksavéhoz hasonló és erősen mérgező. Egybázisú sav, sói — a *fulminátok* — magasabb hőmérséken, sőt ütésre vagy dörzsölésre hevesen explodálnak, mivel nagy mértékben endothermikusak. Legexplozivabb az *ezüstfulminát* (durranóezüst) AgONC; igen hevesen durran a *mercurifulminát* (durranóhigany) $Hg(ONC)_2$ is. Kristályokban képződnek, ha a fémet salétromsavban oldjuk s a meleg oldatot lassacskán 90%-os borszeszbe öntjük. A durranósav históriai jelentőségű, mert Liebig és Gay-Lussac ezen ismerték fel először az izomeriát (a cyánsavval). A mercurifulminátot főképen gyújtókupakok (gyutacsok) készítésére használják.

7. Cyán kénvegyületei.

Cyánsulfid (kéncyánid, anhydrothiocyánsav) $(CN)_2S$. Átlátszó, erős fénytörésű lemezek, vízben oldódik.

* Az izocyánsavat egyszerűen csak, de helytelenül, cyánsavnak, sóit pedig cyánátoknak is szokás nevezni.

Ezüstthiocyánát AgSCN és cyánjodid CN . J egymásrahatásakor képződik.

Thiocyánsavak. Az említett két cyánsavból, ha bennük az oxigént *S* helyettesíti, a megfelelő thiosavak származnak, ú. m. *norm. thiocyánsav* (hidrogénrodánát) H—S—C≡N és *izothiocyánsav* (thiocarbonylimid) H—N=C=S.

Hidrogénthiocyánát (thiocyánsav, hidrogénrodánát) HSCN. Színtelen, igen illékony, savanyú ízű és szúros szagú folyadék, mely csak alacsony hőmérséken tartható el; a szoba hőmérsékletén igen gyorsan sárga amorf testté polymerizálódik. Igen erős egybázisú sav.* Erős savak jelenlétében gyenge melegítéskor carbonylsulfid COS fejlődik belőle.

Káliumthiocyánát (rhodánkálium) KSCN. Levegőn szétfolyó kristályos test. Képződik KCN-ból, ha azt kénnel összeolvasztjuk. Rendszerint azonban úgy készítik, hogy sárgavérlúgsót K_2C_3O-tal és kénnel vastégelyben hevítenek s a kihült tömeget borszeszszel kivonják.

Ammoniumthiocyánát (rhodánammonium) (H_4N) SCN. Vízben erős lehüléssel oldódó kristályos test; olvadáspontján sokáig hevítve részben a vele izomer *thioureummá* változik át. Előfordul kis mennyiségben az emberi nyálban is. Képződik, ha HCN és $(H_4N)_2S_2$ oldatát vízfürdőn szárazra párologtatjuk: $HCN + (H_4N)_2S_2 = (H_4N)SH + (H_4N)SCN$. Leginkább azonban széndisulfidnak és borszeszes ammonia-oldatnak melegítése útján készül: $CS_2 + 4\,H_3N = (H_4N)_2S + (H_4N)SCN$.

Ferrithiocyánát (ferrirhodánát) $Fe(SNC)_3$. Vizes oldata intenziv vérvörös színű, ezért a ferrisók kimutatására az oldható rhodánsókat és viszont, használják.

Izothiocyánsav (thiocarbonylimid) HNCS. Szabad állapotban nem ismerjük, de alkylszármazékai (esterei), az ú. n. *mustárolajok* igen fontosak. Ezek vízben oldhatatlan szúrós, könnyezésre ingerlő szagú folyadékok

* Nagymértékben dissociál, elektromos vezetőképessége megközelíti a sósavét.

és alacsonyabb hőfokon forrnak, mint a velök izomer thiocyánsav-esterek. Sósavval 100°-on vagy vízzel 200°-on hevítve prim. aminra, CO_2-ra és H_2S-ra bomlanak. Így pl. az aethylizothiocyánát aethylaminra: $CSN.C_2H_5 + 2H_2O = H_2N.C_2H_5 + CO_2 + H_2S$. Savakkal melegítve COS fejlődése közben szintén megbomlanak, Zn + HCl-ből keletkező hidrogén hatása folytán *thioformaldehyd* és prim. amin keletkezik belőlük: $CSN.C_2H_5 + 2H_2 = HCHS + C_2H_5.NH_2$.

Legfontosabb közöttük az *allylizothiocyánát* (allylmustárolaj) $(CH_2 = CH—CH_2)(NCS)$. Vízben kis mértékben oldható, erősen szúros szagú folyadék, mely a bőrön hólyagot húz, fp. = 149°. A mustárolajnak fő alkatrésze s a megzúzott fekete mustármagból (Sinapis nigra) akkor képződik, ha vízzel megnedvesítjük. E magvakban ugyanis az ú. n. *myronsavaskálium* fordul elő, mely ugyancsak a magvakban lévő enzymtől, a *myrosintól* $KHSO_4$-ra, szőlőcukorra és allylmustárolajra bomlik: $C_{10}H_{16}KNS_2O_9 + H_2O = KHSO_4 + C_6H_{12}O_6 + C_3H_5.NCS$. A megnedvesített mustárlisztnek erős bőrizgató hatása is innét van. Mesterségesen úgy készítik, hogy allyljodid v. bromidot rhodánkálium alkoholos oldatával ledesztillálnak.

A felsorolt cyánvegyületeknek még különféle származékait ismerjük, de ezek gyakorlati jelentőséggel nem birnak.

IX. Kétvegyértékű alkoholok vagy glycolok. $R'' = (OH)_2$.

A kétvegyértékű alkoholok v. glycolok, mint előbb említettük, úgy származnak a szénhidrogénekből, ha azokban két hidrogénatomot két OH-gyökkel helyettesítünk. Számuk kétakkora, mint az egyvegyértékű alkoholoké, melyek mint láttuk, csak *primärek*, *secundärek* és *tertiärek* lehetnek; mert a glycolok attól függően, hogy két prim. (CH_2OH), két secund. (CHOH), vagy két tert. (COH) alkoholcsoport van-e bennük, vagy ha e csoportokat vegyesen tartalmazzák, lehetnek: 1. *diprimär*, 2. *disecundär*, 3. *ditertiär*, 4. *primär-*

secundär, 5. *primär-tertiär* és 6. *secundär-tertiär* glycolok. Pl.

1. $CH_2.OH-CH_2-CH_2-CH_2.OH$; 2. $CH_3-CHOH-CHOH-CH_3$;
γ-butylénglycol (diprimärglycol) $\beta\gamma$-butylénglycol (disecund. glyc.)

3. $(CH_3)_2=C.OH-C.OH-CH_3)_2$; 4. $CH_3-CH_2-CHOH=CH_2OH$;
hexylénglycol (ditertiär glycol) α-butylénglycol (prim.-secund. glycol)

5. $(CH_3)_2=C.OH-CH_2.OH$; 6. $(CH_3)_2=C.OH-CHOH-CH_3$
isobutylénglycol (prim.-tertiär glycol) amylénglycol (secundär-tertiär glycol)

E különféle glycolokból oxidáció folytán származó vegyületek különböző sorokat alkothatnak, a szerint, amint bennük a reakcióképes, (OH) gyököt tartalmazó atomcsoport ugyanaz vagy különböző. Így a *diprimär* glycolokból oxidációkor keletkezhetnek *dialdehydek* és *dicarbonsavak*, a disecundär glycolokból pedig *diketonok*:

$CH_2.OH-CH_2.OH \rightarrow CHO-CHO \rightarrow COOH-COOH$;
aethylénglycol (diprimär glycol) — glyoxál (dialdehyd) — oxálsav dicarbonsav

$CH_3-CHOH-CHOH-CH_3 \rightarrow CH_3-CO-CO-CH_3$
$\beta\gamma$-butylénglycol (disecundär glycol) — diacetyl (diketon)

De ha oxidációkor a reakcióképes atomcsoportok közül csak az egyik változik meg a glycolokban, akkor vegyes jellegű oxidációs termékek fognak származni. Így a diprimär glycolokból az egyik reakcióképes atomcsoport átváltozása folytán keletkeznek az ú. n. *aldehydalkoholok*, az *alkoholsavak* (v. oxysavak) és az *aldehydsavak*

$$\begin{array}{c} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH_2.OH \\ | \\ C{=}O \\ -H \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ C{=}O \\ -OH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C{=}O \\ -H \\ | \\ C{=}O \\ -OH \end{array}$$

aethylénglycol (diprimär glycol) — glycolaldehyd (aldehydalkohol) — glycolsav (alkoholsav v. oxysav) — glyoxylsav aldehydsav)

A primär-secundär glycolokból pedig hasonló módon ú. n. *ketonalkoholok*, *aldehydketonok* és *ketonsavak* képződhetnek:

$$\begin{array}{c} C{=}H_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C{=}H_3 \\ | \\ C{=}O \\ | \\ CH_2.OH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C{=}H_3 \\ | \\ C{=}O \\ | \\ C{=}O \\ -H \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C{=}H_3 \\ | \\ C{=}O \\ | \\ C{=}O \\ -OH \end{array}$$

α-propylénglycol (prim. secund. glycol) — acetol (ketonalkohol) — methylglyoxál (aldehydketon) — acetylhangyasav (ketonsav)

E felsorolt vegyületek tehát a bennük levő két reakcióképes, de különböző atomcsoport jellegének megfelelően mindkettőnek sajátságait mutatni fogják. Így pl. a *glycolaldehyd*, a benne levő alkoholcsoport ($CH_2 . OH$) és az aldehydcsoport (CHO) miatt egyidejűleg az alkohol és az aldehyd természetével bir; oxidációkor belőle, mint a többi aldehydekből sav: a glycolsav ($CH_2 . OH—COOH$) keletkezik. De e sav a benne lévő két különböző atomcsoport jellege miatt egyidejűleg sav és alkohol is, vagyis képezhet sókat, estereket, amidokat stb.; a $CH_2 . OH$ csoport hidrogénje pedig szintén helyettesíthető alkálifémmel, alkoholgyökkel stb. és oxidációkor aldehydcsoporttá alakulván át, glyoxylsavvá lesz.

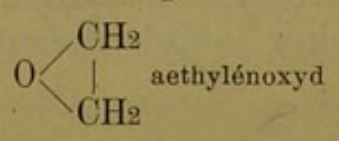
1. Paraffinglycolok. $C_nH_{2n}(OH)_2$.

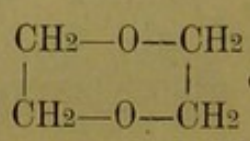
E sornak első tagját Würtz fedezte fel 1856-ban. Az izomer glycolokat a hydroxylgyökök helyzetétől függően α, β, γ, δ-val különböztetik meg, α-val jelölik azokat a glycolokat, melyekben a két hydroxylgyök egymás mellett lévő (1,2) szénatomokon van; β-val, ha az első és harmadik (1,3); γ-val, ha az 1-ső és és 4-ik (1,4); δ-val, ha az 1-ső és 5-ik (1,5), szénatomon van. Semleges kémhatású, többnyire szirup sűrűségű és édes vízű, vízben oldható folyadékok, forráspontjuk átlag mintegy 100^0-kal magasabb, mint a megfelelő egyvegyértékű alkoholoké. Oxidációkor, mint előbb említettük, a bennük levő reakcióképes csoportoktól függően különféle oxidációs termékek keletkeznek belőlük. A OH gyök hidrogénje K, Na-mal helyettesíthető, mikor az alkoholátoknak megfelelő vegyületek (*glycolátok*) képződnek; vagy alkylgyökökkel, mikor ú. n. *alkohol-aetherek* származnak. Az OH gyök pedig halogénekkel, savmaradékokkal, NH_2 gyökkel pótolható, amikor *esterek* illetve *aminek* képződnek; az OH-gyök oxigénje helyettesíthető kénnel s így tovább. A mondottakra példákul szolgálhatnak a következők:

$CH_2 . OH$	CH_2ONa	$CH_2 . ONa$	$CH_2O . C_2H_5$
|	|	|	|
$CH_2 . OH$	$CH_2 . OH$	$CH_2 . ONa$	$CH_2 . OH$
aethylénglycol.	mononátr. glycolát	dinátr. glycolát	glycolmonoaethylaether

$CH_2O . C_2H_5$	$CH_2 . Cl$	$CH_2 . Cl$
|	|	|
$CH_2O . C_2H_5$	$CH_2 . OH$	$CH_2 . Cl$
glycoldiaethylaether	glycolchlórhydrin	aethylénchlorid
$CH_2 . C_2H_3O_2$	$CH_2 . C_2H_3O_2$	$CH_2 . SH$
|	|	|
$CH_2 . OH$	$CH_2 . C_2H_3O_2$	$CH_2 . OH$
glycolmonoacetát	glycoldiacetát	monothioglycol
$CH_2 . SH$	$CH_2 . NH_2$	$CH_2 . NH_2$
|	|	|
$CH_2 . SH$	$CH_2 . OH$	$CH_2 . NH_2$
dithioglycol	oxaethylámin	aethyléndiámin

Jellemzők ciklusos származékaik, melyekben tehát a lánc zárt, pl.


aethylénoxyd


diaethylénoxyd

A paraffinglycolok többnyire hasonló reakciók szerint képződnek, mint az egyvegyértékű alkoholok.

1. Ha az olefinek halogénszármazékait acetátokkal, nevezetesen ezüstacetáttal hevítjük, a glycolok estereit kapjuk, melyekből KOH-dal glycol keletkezik:

$$\begin{matrix} CH_2J \\ | \\ CH_2J \end{matrix} + \begin{matrix} AgC_2H_3O_2 \\ \\ AgC_2H_3O_2 \end{matrix} = 2AgJ + \begin{matrix} CH_2 . C_2H_3O_2 \\ | \\ CH_2 . C_2H_3O_2 \end{matrix} \text{ (aethyléndiacetát)}$$

$$\begin{matrix} CH_2 . C_2H_3O_2 \\ | \\ CH_2 . C_2H_3O_2 \end{matrix} + \begin{matrix} KOH \\ \\ KOH \end{matrix} = 2KC_2H_3O_2 + \begin{matrix} CH_2 . OH \\ | \\ CH_2 . OH \end{matrix} \text{ (aethylénglycol).}$$

2. Ha az olefineket hypochlorossavval összerázzuk, az egyik OH gyök Cl-ral helyettesíttetvén, úgynevezett chlórhydrinek képződnek, melyekből nedves ezüstoxiddal a megfelelő glycol származik, vagy 3. ha az olefineket lúgos oldatban $KMnO_4$-tal oxidáljuk

$$2.\ \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} + HOCl = \underset{\text{glycolchlórhydrin}}{\begin{matrix} CH_2 . Cl \\ | \\ CH_2 . OH \end{matrix}}; \begin{matrix} CH_2 . Cl \\ | \\ CH_2 . OH \end{matrix} + AgOH = \begin{matrix} CH_2 . OH \\ | \\ CH_2 . OH \end{matrix} + AgCl$$

$$3.\ \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} + O + HOH = \begin{matrix} CH_2 . OH \\ | \\ CH_2 . OH \end{matrix}$$

A glycoloknak az olefinek addiciós termékeiből imént említett képződése arra utal, hogy a glycolokban a két OH-gyök két különböző szénatomhoz van kapcsolva. Egy szénatom tehát csak egy hydroxilgyököt képes erősen lekapcsolni, ennélfogva

az aethylidénchloridból $CH_3 . CHCl_2$ nem állítható elő a $CH_3 . CH(OH)_2$ képletű glycol. De erősebbé válik a kapcsolódás, ha a szomszédos szénatom negativ elemekkel van egyesülve, ez okból a trichlóraethylidénglycol (chloralhydrat) $CCl_3 . CH(OH)_2$ már előállítható.

Aethylénglycol (*glycol.*) $CH_2OH — CH_2OH$. Színtelen, édes ízű folyadék, fs. = 1·125, fp. = 197·5°. Vízzel, borszeszszel elegyíthető, de aetherben nehezen oldódik. Salétromsavval oxidálva a példákban is felsorolt oxidációs termékek keletkeznek belőle:

$CH_2OH — CH_2OH$;	$CH_2 . OH — CHO$;	$CH_2 . OH — COOH$;
aethylénglycol	glycolaldehyd	glycolsav
$CHO — CHO$;	$CHO — COOH$;	$COOH — COOH$
glyoxál	glyoxylsav	oxálsav

Sósavval 160°-ra melegítve, *glycolchlórhydrin*, 200°-on *aethylenchlorid*, tömény kénsavval pedig glycolkénsav képződik belőle.

Propylénglycol-nak mind a két izomerjét ismerjük: *α-propylénglycol* $CH_3 — CHOH — CH_2 . OH$ (1,2), fp. = 188°, *β-propylénglycol*, *trimethylénglycol* $CH_2 . OH — CH_2 — CH_2 . OH$ (1,3), fp. = 216°.

Butylénglycol-nak 6 lehetséges izomerje közül 5 ismeretes:

α-butylénglycol $CH_3 — CH_2 — CHOH — CH_2 . OH$ (1,2), fp. = 192°,

β-butylénglycol $CH_3 — CHOH — CH_2 — CH_2 . OH$ (1,3), fp. = 207°,

γ-butylénglycol $CH_2 . OH — CH_2 — CH_2 — CH_2 . OH$ (1,4), fp. = 202°,

βγ-butylénglycol $CH_3 — CHOH — CHOH — CH_3$ (2,3), fp. = 184°,

izobutylénglycol $(CH_3)_2 = COH — CH_2 . OH$ (izoquartánból), fp. = 177°.

Az amylén, hexylén stb. glycoloknál az izomeriák száma rohamosan nő, melyek közül többet előállítottak.

2. Glycolok származékai.

a) Alkoholaetherek.

Ha a glycolok OH-gyökében a hidrogént alkylgyökökkel helyettesítjük, ú. n. *alkoholaetherek* származ-

nak, melyek az aetherekhez hasonlóan nátriumglycolátok és alkyljodidok egymásra hatásakor képződnek.

A hypothetikus aethylidénglycolnak $CH_3CH\begin{matrix}/OH\\ \backslash OH\end{matrix}$ alkoholaethereit *acetáloknak* nevezik. Ilyenek az *aethylidéndimethylaether* (*dimethylacetál*) $CH_3-CH\begin{matrix}/O.CH_3\\ \backslash O.CH_3\end{matrix}$, mely a nyers faszeszben található, fp. = 64°, vagy az *aethylidéndiaethylaether* (*acetál*) $CH_3-CH\begin{matrix}/O.C_2H_5\\ \backslash O.C_2H_5\end{matrix}$, mely a nyers szesz lepárlásakor kapott előpárlatban fordul elő, fp. = 104°. Képződik akkor is, ha aethylaldehydet és aethylalkoholt 100°-ra hevítünk.

$$CH_3-CHO+2C_2H_5.OH=CH_3=CH\begin{matrix}/O.C_2H_5\\ \backslash O.C_2H_5\end{matrix}+H_2O;$$

Az acetáloknak megfelelő kénvegyületeket *thioacetáloknak* vagy *mercaptáloknak* nevezik.

Hasonló módon képződnek, mint az acetálok, aldehydekből és mercaptánokból sósav behatására. Ilyen pl. a dithioacetál vagy aethylidénmercaptál: $CH_3.CH(SC_2H_5)_2$, fp. = 186°.

A mercaptálokból $KMnO_4$-tal való oxidációkor *sulfonok* keletkeznek, így pl. az előbb említett mercaptálból *aethylidéndiaethylsulfon* $CH_3-CH\begin{matrix}/SO_2.C_2H_5\\ \backslash SO_2.C_2H_5\end{matrix}$ lesz.

A ketonokból és mercaptánokból HCl hatására hasonló módon *mercaptolok* keletkeznek, pl. az acetonaethylmercaptol $(CH_3)_2C(SC_2H_5)_2$, fp. = 190·5°, melyből $KMnO_4$-tal való oxidációkor az altatószerül használatos *sulfonál* vagy *acetondiaethylsulfon* $(CH_3)_2C(SO_2C_2H_5)_2$ képződik.

b) **Glycolok ciklusos aetherei. (Olefinek oxidjai.)**

Az aetherekhez hasonlóan (l. ott) két molekula glycolból egy mol. víz kiválása folytán szintén aethe-

rek (oxidok) származnak, de ezek zárt láncúak, más szóval ciklusos vegyületek:

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} - H_2O = O \left\langle \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \right. \text{ aethylénoxyd.}$$

E vegyületekben az oxygénatom két szénatomhoz van kapcsolva és izomerek a megfelelő aldehydekkel és ketonokkal. Legismertebb közöttük a példaképen felhozott *aethylénoxid*, mely az aethylaldehyddel CH_3—CHO izomer, s leginkább úgy készül, hogy glycolchlórhydrint KOH-dal ledesztillálnak:

$$CH_2 . Cl - CH_2OH + KOH = KCl + H_2O + \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > O$$

Színtelen, aetheres szagú, könnyen mozgó folyadék, fp. = 12·5°. Semleges kémhatású ugyan, de azért az erős bázisokhoz hasonlóan a sókból fémhydroxidokat választ ki. Chemiai sajátságait az addicióképesség jellemzi, ennélfogva vízzel glycollá, a fejlődő hydrogéntől pedig aethylalkohollá lesz és így tovább.

Ezen kivül ismerjük még a többi glycoloknak is néhány ciklusos oxidjait (aethereit).

c) Glycolok esterei.

A glycolok az egybázisú savakkal kétféle estereket alkotnak, ú. m. 1. melyekben csak az egyik OH-gyök van savmaradékkal helyettesítve, ezeket *bázisos vagy primär estereknek* és 2. melyekben mind a két OH-gyök savmaradékkal van pótolva, ezeket *neutrális vagy secundär estereknek* nevezik. A primär haloidestereket *halogénhydrineknek* is hívják, pl. az *aethylénchlórhydrin* vagy *glycolchlórhydrin* $CH_2 . OH—CH_2 . Cl$ (prim. haloidester), mely akkor képződik, ha az aethylenglycolt sósavval hevítjük, fp. = 128°. Ilyen primär ester a *glycolkénsav* $CH_2 . OH—CH_2 . HSO_4$, mely aethylénglycol és kénsav hevítése útján készül és sajátságai az aethylkénsavéhoz hasonló (l. ott), továbbá a *glycolmonoacetát* $CH_2 . OH—CH_2 . C_2H_3O_2$, fp. = 182°, vízzel elegyíthető folyadék.

Neutrális vagy secundär haloidesterek az olefi-

nek halogénvegyületei is, melyekről már előbb szólottunk; ilyen pl. az *aethylchlorid* $CH_2 . Cl—CH_2 . Cl$. A többi secundär esterek közül megemlítjük a *glycoldinitrátot* $CH_2 . NO_3—CH_2 . NO_3$, mely akkor képződik, ha aethylénglycolt conc. HNO_3 és conc. H_2SO_4 elegyében oldunk: $C_2H_4(OH)_2 + 2\,HNO_3 = 2\,H_2O + C_2H_4(NO_3)_2$. Sárgásszínű, vízben oldható folyadék, mely a hevítéskor elrobban. A *glycoldiacetát* $C_2H_4(C_2H_3O_2)_2$, fp. = 186°.

d) Glycolok kénvegyületei.

A glycolokban az oxigén kénnel helyettesíthető, amikor a mercaptánoknak megfelelő vegyületeknek két sora származik: 1. melyekben csak egy oxigénatom, pl. *monothioaethylénglycol* $CH_2 . OH—CH_2 . SH$ és 2. melyekben mindkét oxigénatom kénnel van helyettesítve, például *dithioglycol* (aethylénmercaptán) $CH_2 . SH—CH_2 . SH$, fp. = 146°.

Az aethylénoxidnak megfelelő egyszerű sulfid nem ismeretes, de elő van állítva több ciklusos disulfid, pl. diaethyléndisulfid $(C_2H_4)_2S_2$, fp. = 200°, melyekből oxidációkor szintén sulfonok képződnek.

A glycolokból származó *sulfosavak* közül megemlítjük az *oxaethylsulfosavat* (isaethionsavat), mely az aethylkénsavval izomer s úgy származik az aethylénglycolból, ha benne az egyik OH-gyököt SO_3H-csoporttal helyettesítjük, képlete tehát $CH_2OH—CH_2SO_3H$ s képződik a monothioaethylénglycolból, ha azt HNO_3-val oxidáljuk. E savnak amidoszármazéka az *amidoaethylsulfosav* (amidoisaethionsav) vagy *taurin* $CH_2NH_2—CH_2SO_3H$, melynek cholsavval ($C_{24}H_{40}O_5$) való vegyülete az ú. n. *taurocholsav* $CH_2N(C_{24}H_{39}O_5) . CH_2SO_3H$ főleg az ökör epéjében s más állatok némely váladékaiban található. Nagy egyhajlású prizmákban kristályosodik, forró vízben oldható. Az NH_2 és SO_3H-csoportok miatt sav és bázis egyszersmind. Mesterségesen chlóraethylsulfosavból $CH_2 . Cl—CH_2SO_3H$ ammoniával készül.

e) Glycolok nitrogénvegyületei.

A glycolokból az aminek két sora származik, a szerint, amint az egyik, vagy mind a két OH-gyök

van helyettesítve NH_2-gyökkel. Lehetnek primär, sec. és tertiär aminek (l. 47. lap), aszerint, amint bennök az amid H_2N-, az imid $HN=$ vagy nitrilgyök $N\equiv$ fordul elő. Pl.

$CH_2 . OH - CH_2 . NH_2$ — oxyaethylamin v. amidoaethylalkohol (prim.)

$CH_2 . NH_2 - CH_2 . NH_2$ — aethyléndiamin

$(CH_2 . OH - CH_2)_2NH$ — dioxaethylamin (secund.)

$(CH_2 . OH . CH_2)_3 \equiv N$ — trioxyaethylamin (tertiär)

Az oxalkylaminek vagy ú. n. *hydraminek* általában véve a halogénhydrinekből képződnek, mikor azokra NH_3 hat.

Az oxalkylamineknek methylszármazékai fiziologiai szempontból igen fontosak. Ilyenek:

Cholin (oxaethyltrimethylammoniumyhdroxid, bilineurin, *sinkalin)* $CH_2 . OH - CH_2 - N(CH_3)_3OH$, mely az állati szervezetben nagyon elterjedt és glycerinfoszforsavval való vegyülete, az ú. n. *lecithin* az agyvelőben, tojássárgájában található. Előfordul a komlóban s ennek folytán a sörben is, továbbá a *muscarin*-nal együtt a légyölő galócában (Agaricus muscarius). Képződik a fehér mustármagban (Sinapis alba) lévő *sinapin* nevű alkaloidból alkalihydroxidok hatására. Innét kapta a *sinkalin* elnevezést. Mesterségesen trimethylamin és aethylénoxid vizes oldatának hevítése útján készül:

$$(CH_3)_3N + (CH_2)_2O + H_2O = CH_2 . OH - CH_2 - N(CH_3)_3OH$$

Levegőn szétfolyó test, erősen lúgos kémhatású. A víztől mentes cholinchloridot a tömény HNO_3, a mérges pseudomuscarinná $C_5H_{13}NO_3$ alakítja át, melynek chemiai és physiologiai sajátságai a természetes muscarinét nagyon megközelítik.

Neurin (vinyltrimethylammoniumhydroxid) $CH_2 = CH - N(CH_3)_3OH$ az előbbihez hasonló bázis, de attól eltérően rendkivül mérges. A cholinnak, valamint a fehérjéknek, nevezetesen a húsnak (hurkaméreg) és a hulláknak rothadásakor képződik, minek folytán az ú. n. *ptomainokban* is (hullaméreg) található.

Betain (oxyneurin, lycin, trimethylglycocoll):

$$\begin{array}{c} COO \\ | \quad | \\ CH_2N(CH_3)_3, \end{array}$$

mely a cholinnak mérsékelt oxidációjakor keletkezik, s készen képződve a cukorrépában (Beta vulgaris) előfordul, ennélfogva a melászban is található.

A *diaminok* közül egyesek a ptomainokban találhatók, pl. a *tetramethyléndiamin vagy putrescin* $CH_2.NH_2—CH_2—CH_2—CH_2NH_2$, — továbbá a *pentamethyléndiamin v. cadaverin:* $CH_2.NH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2.NH_2$.

f) Aldehydalkoholok.

A glycolok e származékai egyben az alkoholok és aldehydek sajátságait mutatják, mivel bennük az alkoholhydroxyl- és aldehyd-csoport is előfordul. Belőlük két atom hidrogénnel való addició útján glycolok, oxidáció folytán pedig az ú. n. oxysavak (alkoholsavak) keletkeznek. Fontosabbak:

Glycolaldehyd $CH_2OH—CHO$. Az aethylénglycolnak első aldehydje s a glycolból készíthető H_2O_2-dal való oxidáció útján. Ag_2O-dal való oxidációkor glycolsav $CH_2OH—COOH$ képződik belőle.

Aldol, *β-oxybutiraldehyd* $CH_3.CH(OH).CH_2.CHO$. Képződik az aethylaldehyd kondenzációja útján híg sósav behatására.

Színtelen, szagtalan folyadék, fp. = 77°. Ammoniás ezüstnitrat-oldatból színezüstöt választ ki (aldehydreakció), nedves Ag_2O-dal melegítve *β-oxyvajsavá* $CH_2—CH(OH)—CH_2—COOH$ lesz. Az aldehydalkoholoknak néhány amido- és egyéb származéka is ismeretes.

g) Ketonalkoholok vagy ketolok.

A glycolokból származó, alkohol- és keton-csoportot tartalmazó vegyületek s egyben mindkettőnek sajátságait mutatják. Az említett csoportok helyzete szerint lehetnek *α* (1,2), *β* (1,3), *γ* (1,4) ketolok. Pl.

Acetylcarbinol (oxyaceton, methylketol, acetol) $CH_3—CO—CH_2.OH$. Színtelen, olajszerű folyadék. Képződik monochlóracetonból frissen leválasztott $BaCO_3$-tal, továbbá nád- és szőlőcukorból KOH-dal való összeolvasztáskor. *β-acetopropylalkohol* $CH_3CO.CH_2.CH_2.CH_2OH$,

fp. = 208°. *γ-acetobutylalkohol* $CH_3CO . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2OH$ stb.

A ketoloknak is több származékát ismerjük.

h) Dialdehydek.

E vegyületek két aldehyd-csoportot (CHO) tartalmaznak. Közöttük legfontosabb az aethylénglycolnak dialdehydje a *glyoxál* (oxaldehyd v. diformil) CHO—CHO. Amorf tömeg, mely a többi aldehydekhez hasonlóan ammoniás ezüstnitrát-oldatból színezüstöt választ ki és Na_2SO_3-tal kristályos vegyületet alkot. Lúgoktól igen könnyen glycolsavvá alakul:

$$CHO - CHO + H_2O = CH_2 . OH - COOH.$$

A dialdehydeknek néhány származékát is ismerjük.

i) Diketonok.

E vegyületek az őket jellemző két CO-csoport helyzetétől függően lehetnek α-, β-, γ-diketonok. Az α-diketonok két savgyöknek, a β-diketonok pedig savgyöknek és ketonnak vegyületei gyanánt tekinthetők. Pl.

Dimethyldiketon (*diacetyl*) $CH_3 . CO—CO . CH_3$, fp. = 88°, két acetylgyök vegyülete. *Acetylaceton* $CH_3 . CO—CH_2 . COCH_3$, fp. = 137°, pedig acetylnek vegyülete acetonnal. A diketonok közül megemlítjük az *acetonylacetont* $CH_3 . CO . CH_2 — CH_2 . CO . CH_3$, fp. = 137°.

X. Glycolokból származó savak.

A) Oxysavak, (alkoholsavak). $C_nH_{2n}(OH) . COOH$.

A glycolokból származó savakat, melyek egyben az egybázisú savak és egyvegyértékű alkoholok szerepét játszák, mivel bennük carboxyl-csoporton kivül alkoholhydroxyl is előfordul, általában *oxysavaknak* (*alkoholsavaknak* is) nevezik. Az alkoholcsoport szerkezetétől függően lehetnek primär, secundär, illetve tertiär oxysavak. E megkülönböztetést indokolttá teszi oxidációjuk alkalmával mutatkozó eltérő magaviseletük.

Ugyanis 1. a primär alkoholsavakból oxidációkor egy aldehydsav, majd egy dicarbonsav keletkezik:

$$\underset{\text{glycolsav (prim. oxysav)}}{CH_2OH - COOH} \longrightarrow \underset{\text{glyoxalsav (aldehydsav)}}{CHO - COOH} \longrightarrow \underset{\text{oxálsav (dicarbonsav)}}{COOH - COOH}$$

2. a secundär oxysavakból azonban ketonsav képződik, mely könnyen CO_2-ra és aldehydre vagy ketonra bomlik:

$$\underset{\alpha\text{-oxypropionsav (sec. oxysav)}}{CH_3 - CHOH - COOH} \longrightarrow \underset{\text{acetylhangyasav (ketonsav)}}{CH_3 - CO - COOH} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CO_2 + CH_3 - CHO$$

s végül 3. a tertiär oxysavak oxidációkor ketonra és CO_2-ra bomlanak:

$$\underset{\alpha\text{-oxyvajsav (tert. oxysav)}}{(CH_3)_2C(OH) - COOH} + O = \underset{\text{aceton}}{(CH_3)_2CO} + CO_2 + H_2O$$

Az oxysavak vagy alkoholsavak azonban igen egyszerű módon levezethetők a nekik megfelelő zsírsavakból is, ha utóbbiakban egy hidrogénatomot OH gyökkel pótolunk és ez alapon az izomeriákat is levezethetjük. Ennek megfelelően nevüket is általánosan a zsírsavakból képezik. Így pl.

az ecetsavból csak egy oxysav vezethető le:

$$\underset{\text{ecetsav}}{CH_3 - COOH} \longrightarrow \underset{\text{oxyecetsav v. glycolsav}}{CH_2OH - COOH}$$

A propionsavból már kettő:

$$\underset{\text{propionsav}}{CH_3 - CH_2 - COOH} \longrightarrow \underset{\alpha\text{-oxypropionsav}}{CH_3 - CH(OH) - COOH} \text{ és}$$

$$\underset{\beta\text{-oxypropionsav}}{CH_2OH - CH_2 - COOH} \quad \text{s így tovább.}$$

Az oxysavak a carboxylcsoporton kivül még egy OH-gyököt is tartalmazván, vízben könnyebben, de aetherben nehezebben oldhatók, mint a megfelelő zsírsavak. A zsírsavaknál kevésbbé illékonyak és desztillációkor többnyire elbomlanak. A carboxylcsoportban történő helyettesítés révén belőlük sók, esterek, amidok, nitrilek stb. keletkezhetnek. Pl.

$$\underset{\text{glycolsav}}{CH_2OH - COOH}, \quad \underset{\text{glycolsavaskálium}}{CH_2OH - COOK}, \quad \underset{\text{glycolsavasaethylester}}{CH_2OH - COO . C_2H_5},$$

$$\underset{\text{glycolsavamid}}{CH_2OH - CO . NH_2}, \quad \underset{\text{glycolsavnitril}}{CH_2OH - CN}$$

Az alkohol-csoportban levő OH-gyök pedig egé-

szen hasonló módon viselkedik, mint az egyvegyértékű alkoholokban. E gyök hidrogénje tehát helyettesíthető fémekkel (alkoholátok), alkylgyökökkel (1.), savgyökökkel (2.) stb. Pl.

$$\underset{\text{glycolsav}}{CH_2OH - COOH} \longrightarrow 1.\ \underset{\text{aethylglycolsav}}{CH_2OC_2H_5 - COOH};$$

$$\underset{\alpha\text{-oxypropionsav}}{CH_3 . CH(OH) - COOH} \longrightarrow 2.\ \underset{\text{acetyltejsav}}{CH_3 . CHO . (C_2H_3O) - COOH}$$

Az oxysavakat HJ magas hőmérséken zsírsavakká redukálja:

$$\underset{\alpha\text{-oxypropionsav}}{CH_3 - CH(OH) - COOH} + 2HJ = \underset{\text{propionsav}}{CH_3 - CH_2 - COOH} + H_2O + J_2$$

Képződnek: 1. a primär alkohol-csoportot tartalmazó glycoloknak híg HNO_3-val való oxidációjakor, 2. dicarbonsavaknak $Zn + H_2SO_4$-val való redukciójakor:

1. $CH_2OH - CH_2OH + O_2 = H_2O + CH_2OH - COOH$ (glycolsav);
2. (oxálsav) $COOH - COOH + 2H_2 = H_2O + CH_2OH - COOH$;

3. monohalogénzsírsavakból AgOH vagy KOH hatására:

$$\underset{\text{monochlórecetsav}}{CH_2Cl - COOH} + AgOH = AgCl + \underset{\text{glycolsav}}{CH_2OH - COOH};$$

4. amidosavakból HNO_2 hatására, 5. nem telített zsírsavakból lúgokkal való melegítéskor:

$$\underset{\text{amidoecetsav}}{CH_2 . NH_2 - COOH} + HNO_2 = CH_2OH - COOH + N_2 + H_2O$$

$$5.\ \underset{\text{acrylsav}}{CH_2 = CH - COOH} + H_2O = \underset{\alpha\text{-oxypropionsav}}{CH_3 - CHOH - COOH}$$

1. Szénsav vagy oxyhangyasav és származékai.*

A szénsavhydrátot HO . COOH tiszta állapotban nem ismerjük, de kisérleti tények igazolják, hogy a CO_2 vizes oldatában szénsavhydrát van.** Rendszerint

* A zsírsavak homolog sorának első tagja volt a hangyasav, bárha chemiai magaviselete a zsírsavakétól eltérő. E savnak megfelelő oxysav a *szénsav vagy oxyhangyasav* HO — COOH, melynek chemiai magaviselete szintén eltér a többi oxysavakétól, ezért e savat és fontosabb származékait külön fejezetben tárgyaljuk.

** Ezt bizonyító kisérleti tények: 1. CO_2 vizes oldatából fémmagnézium-hidrogént fejleszt, ami csak $Mg + 2H_2CO_3 = Mg(HCO_3)_2 + H_2$ reakció révén érthető. 2. NaCl-ból sósavat fejleszt. 3. Nagyobb nyomáson a keményítőt dextrinné és szőllőcukorrá változtatja, melyre csak a dissociált hydrosavak hidrogén-ionjainak van hatása.

kétbázisú savnak tekintik. Úgyde ha megfontoljuk, hogy a carbonsavak bazicitását a COOH-csoportok száma szabja meg, e savat is egybázisúnak kell tekintenünk s benne a másik OH-csoportot alkoholos jellemű nek (alkoholhydroxylnak) kell tartanunk. E felfogást chemiai magaviselete is igazolja,* ennek folytán tehát a szénsavhydrátot *oxyhangyasavnak* tekinthetjük. Sói a *carbonátok*, melyek közül a K-csoport carbonátjai vízben oldódnak, a többiek vízben oldhatlanok.

A különféle carbonátok összetétele és chemiai magaviselete alapján kétféle szénsavat kell feltételeznünk. Egyik az *orthoszénsav* $C(OH)_4$, melynek csak estereit ismerjük (pl. aethylorthocarbonát $(C_2H_5)_4CO_4$, a másik a *közönséges vagy metaszénsav*, melynek szerkezete HO . CO . OH a szimmetriás kénessavnak (HO . SO . OH) felel meg.

H_2SO_3 H_2CO_3

a) A szénsav chlór- és kénszármazékai.

A közönséges vagy metaszénsav chlórszármazékai közül igen fontos a *carbonylchlorid* (szénoxychlorid, phosgén) $COCl_2$. Kellemetlen szagú, mérges, megsűríthető gáz, mely a fény hatására CO és Cl_2-ból,** továbbá chloroformból (l. ott) is képződik. Víztől HCl és CO_2-ra bomlik NH_3 hatására pedig hugyany képződik belőle. A carbonylchloridnak kénszármazéka a *thiocarbonylchlorid* $CSCl_2$, fp. = 73·5°.

A közönséges szénsav *kén*-származékai közül fontosabbak: *carbonylsulfid* (szénoxylsulfid) *COS*, melyet Than fedezett fel. Színtelen és tiszta állapotban szagtalan gáz, mely igen könnyen meggyúl. Vizes oldata $COS + H_2O = H_2S + CO_2$ egyenlet értelmében bomlik. A harkányi és parádi vízben található. Több-

* A hydrocarbonátokból ugyanis nátriumamalgammal való redukciókor formiátok, viszont a formiátokból oxidációkor carbonátok lesznek. A K-csoport hydrocarbonátja semleges, míg normálisoknak tartott sói, pl. K_2CO_3 erősen lúgos kémhatásúak, mivel oldáskor a savmaradékban lévő K dissociatio folytán KOH-ra változik. A káliumhydrocarbonát elektroliziskor K és HO . COO-ionokra bomlik.

** A „phosgen" elnevezés a „fény" és „létrehoz" görög neveiből van képezve.

féle módon képződik, így pl. ha CO-t és a kén gőzét izzó csövön vezetjük keresztül.

Széndisulfid (szénkéneg) CS_2, melynek szerkezete a CO_2-nak felel meg. Színtelen, erős fénytörésű folyadék, fp. = 46°. Gőze már a parázstól is meggyúl. Endothermikus vegyület lévén, levegővel kevert gőze a meggyújtáskor rendkivül hevesen felrobban. Oldja a zsirokat, olajokat, ként, jódot, kaucsukot. Sokféle célra (vulkanizált kaucsok készítésére is) használják az iparban és a gazdaságban, mint ez idő szerint a leghatásosabb philloxerapusztító szert. Gyárilag úgy készítik, hogy izzó szenen kéngőzt hajtanak keresztül és a képződött. szénkéneget megsűrítik.

Sulfoszénsav (trithioszénsav) H_2CS_3. A közönséges szénsavnak megfelelő thiosav. Sárgás színű, olajszerű folyadék; kellemetlen, hagymára emlékeztető szagú. Melegítéskor CS_2 és H_2S-ra bomlik. Sói: a *thiocarbonátok*, melyek közül többet, valamint egy pár esterét is ismerjük.

b) A szénsav amidszármazékai.

A közönséges szénsav hydroxylgyökének amidgyökkel való helyettesítése útján származik a *carbaminsav* (amidohangyasav) és az *ureum* (hugyany)

$$\underset{\text{szénsav}}{CO\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix}} \rightarrow \underset{\text{carbaminsav}}{CO\begin{matrix}-NH_2\\-OH\end{matrix}} \rightarrow \underset{\text{ureum}}{CO\begin{matrix}-NH_2\\-NH_2\end{matrix}}$$

A *carbaminsav* tiszta állapotban nem ismeretes, de sói: a *carbamátok* és esterei: az ú. n. *urethánok* közül többet ismerünk. Az *ammoniumcarbamát* (carbaminsavasammonium) $H_2N.COO(NH_4)$ fehér tömeg, mely CO_2 és $2NH_3$ egymásra hatásakor, továbbá leucinnak és tyrosinnak oxidációjakor képződik. — Már 60°-on összetevőire bomlik és beforrasztott csőben 130—140°-ra hevítve, víz képződése közben ureámmá alakul át. Esterei közül legrégebben ismert az altatószerül használatos *urethán* (carbaminsavasaethylester, aethylcarbamát) $NH_2.COO(C_2H_5)$, op. = 50°, fp. = 184°.

A magasabb alkoholok urethánjai altatószerül még alkalmasabbak. Ilyen például *methylpropylcarboniluréthán vagy hedonál* $NH_2.COO.CH(CH_3)(C_3H_7)$, op. = 76°, fp. = 215°.

Képződnek: 1. a cyansav és alkoholok addiciója folytán: $CO . NH + C_2H_5OH = NH_2COO . C_2H_5$. 2. szénsavesterek és NH_3 egymásra hatáskor: $(C_2H_5)_2CO_3 + NH_3 = C_2H_5OH + NH_2 . COO . C_2H_5$, 3. ha alkoholba cyánchloridgázt vezetünk: $CNCl + 2C_2H_5OH = C_2H_5Cl + NH_2 . COO . C_2H_5$.

A urethánok vízben és alkoholban oldható kristályos testek. Lúgoktól CO_2, NH_3 és alkoholokra bomlanak, NH_3-val melegítve pedig ureummá alakulnak át.

A carbaminsavnak thioszármazéka a *sulfocarbaminsav* $NH_2 . CS . OH$, melynek alkylesterei az ú. n. *thiourethánok;* a *dithiocarbaminsavnak* $NH_2CS . SH$ esterei pedig a *dithiourethánok.*

Ureum (carbonylamid, carbamid, hugyany), $CO(NH_2)_2$. E fontos vegyületet először Ronelle fedezte fel a vizeletben (1773) és mesterséges úton először Wöhler állította elő (1828) ammoniumcyanátból. Az ureum az emlős állatok, madarak, hüllők vizeletében, legtöbb a húsevők hugyában található. Kisebb mennyiségben előfordul a könyben, izzadságban, epében, tejben, vérben stb. Az állati szervezet anyagforgalmában a nitrogéntartalmú szerves vegyületeknek, a tágabb értelemben vett fehérjéknek oxidációs végtermékeképpen keletkezik. Négyzetes oszlopok vagy tűkben kristályosodik és vízben, borszeszben oldható. Az oxidáló anyagok közül a nátriumhypobromit (NaBrO) és forraláskor a $KMnO_4$ hat reá. Salétromossavtól $CO(NH_2)_2 + 2HNO_2 = CO_2 + 2N_2 + 3H_2O$ egyenlet értelmében bomlik. Amidoszármazék lévén, egyrészt savakkal, másrészt bázisokkal és sókkal is egyesül.

E vegyületek közül jellemző az *ureumnitrát* $CO(NH_2)_2HNO_3$, mely csapadék alakjában válik ki, ha az ureum tömény oldatát vagy a besűrített húgyot tiszta, tömény HNO_3-val elegyítjük. Bázisokkal, például HgO-dal $CO(NH_2)_2HgO$ képletű, a sókkal, pl. NaCl-dal az *ureumnátriumchloridot* $CO(NH_2)_2 . NaCl . H_2O$ alkotja.

Ureum képződik az említetten kivül carbonylchlorid (l. ott) és NH_3 egymásrahatásakor, vagy cyanamidból és vízből higított savak jelenlétében:

$$CN . NH_2 + H_2O = CO(NH_2)_2$$

Az ureumban az amidgyök hidrogénje alkylgyökökkel (CH_3,C_2H_5), NO_2-vel; az oxigén kénnel stb. helyettesíthető. Kénszármazéka a *thiocarbonylamid* (thiocarbamid, kénhugyany) $CS(NH_2)_2$, mely szintén kristályos test, forró vízben oldódik. Hasonlóan izomer átalakulás folytán képződik az ammonium-thiocyánát hevítésekor.

Az ureumnak savgyökszármazékai: az *ureidek*, úgy származnak, ha a hugyany amidogyökében egy vagy két hidrogénatomot savgyökkel helyettesítünk. Ilyen pl. az *acetylhugyany:* $NH_2.CO.NH.C_2H_3O$, op. = 112°; továbbá a *hydantoinsav:* $NH_2CO.NH.CH_2COOH$ és a *hydantoin:* $CO\begin{matrix}-NH.CH_2\\-NH.CO\end{matrix}$ op. = 216°, az első a glycolsavnak nyilt láncú, utóbbi pedig ciklusos ureidje. A szénsavnak HO.COOH ureidje az *alophánsav:* $NH_2.CO.NH.COOH$; ennek amidja a *biuret v. alophánsavamid:* $NH_2CO.NH.CO.NH_2$. op. = 190°, mely hugyanyból is képződik, ha azt 150—160°-ra hevítjük: $2NH_2CO.NH_2 = NH_2CO.NH.CO.NH_2 + NH_3$.

c) Guanidin és származékai.

E vegyületek a hugyanynyal szoros kapcsolatban vannak. Így a guanidin levezethető a hugyanyból, ha abban az oxigént az imidgyökkel (= NH) helyettesítjük:

$CO(NH_2)_2$ = hugyany → $NH = C(NH_2)_2$ = guanidin vagy carbdiamidimid.

Minthogy pedig az olyan vegyületeket, melyekben az amid (NH_2) és imidgyök fordul elő, *amidin*-eknek nevezik, a guanidint is az amidinek csoportjába sorolhatjuk. A guanidin vízben oldható kristályos test, mely a lóbabban és a cukorrépa nedvében található. Igen erős bázis, több sója és alkylszármazéka (methyl, aethyl stb.) ismeretes. $Ba(OH_2)$-tól hugyanynyá alakul át:

A guanidinnak glycolsav-származéka a *glycocyamin* (guanidinecetsav):

$NH = C(NH_2)_2$ (guanidin) $NH = C\begin{matrix}-NH_2\\-NH(CH_2.COOH)\end{matrix}$ (glycocyamin)

A glycocyaminnak anhydridje a *glycocyamidin:*

$$NH = C\begin{matrix}NH.CO\\NH.CH_2\end{matrix}$$

A glycocyaminnak methylszármazéka az izmokban található *kreatin** (methylguanidinecetsav, v. methylglycocyamin):

$$NH = C\begin{matrix}-NH_2\\N(CH_3).CH_2.COOH\end{matrix}$$

Mesterségesen a sarkosinból (l. ott) készíthető cyanamiddal. Semleges kémhatású; savakkal sókat alkot.

A glycocyamidin methylszármazéka a *kreatinin* (methylglycocyamidin):

$$NH = C\begin{matrix}NH-CO\\ \quad\quad |\\N(CH_3)CH_2\end{matrix}$$

mely ciklusos vegyület és az emberi vizeletnek állandó alkatrésze. Kristályos test, s annyira erős bázis, hogy ammoniumsókból NH_3-ot teşz szabaddá. Sói jól kristályosodnak.

2. Telített oxysavak.

a) α-oxysavak és származékaik.

E savakban az alkoholhydroxil és carboxilcsoport egymás mellett (1, 2) levő szénatomon van. E sorból fontosabbak:

Glycolsav (oxyecetsav) $CH_2OH-COOH$. Kristályos test, op. = 80°, mely az éretlen szőllőbogyóban, a cukornádban, a vadszőllő (Ampelopsis hederacea) zöld leveleiben és a gyapjúmosó-vízben található. Képződik glyoxálból KOH hatására és oxálsavból redukció folytán (l. oxysavak képződési módjait). Salétromsav oxálsavvá oxidálja. Több sóját és esterét ismerjük.

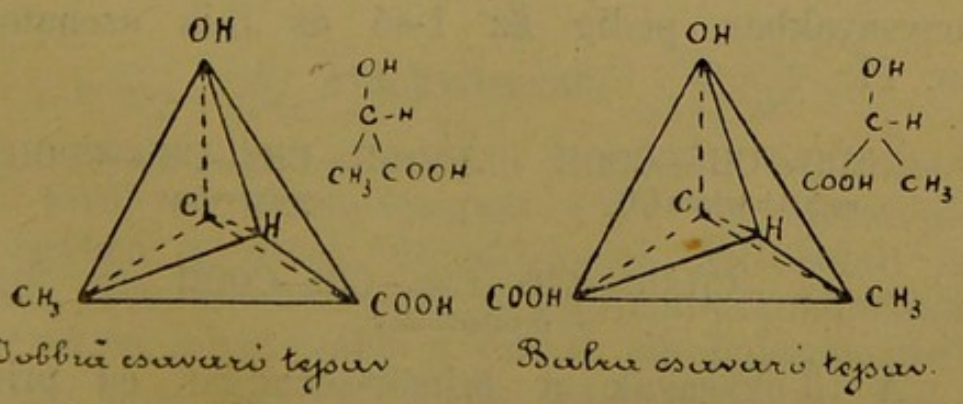
Erjedési tejsav (α-oxypropionsav, aethylidéntejsav) $CH_3-CH(OH)-COOH$. Vízben, alkohol és aetherben oldható, szirupsűrűségű folyadék, fp. = 120°. Előfordul a savanyú tejben, káposztában, ugorkában és a gyomornedvben. Chrómsav ecetsavvá és CO_2-dá oxidálja. Képződik az α-bróm v. chlórpropionsavból (l. 60. lap) KOH-dal való főzéskor, továbbá tejcukorból,

* Nevét a húsnak görög neve után kapta.

nádcukorból, gummiból, keményítőből a tejsavas erjedéskor, a tejsavbacillus (Bacillus acidi lactici) hatására. E bacillus a rothadó sajtokban található, ezért cukoroldatokban 45—55° között tejsaverjedés indul meg a rothadó sajttól, de az erjedés megakad, ha sok szabad sav képződött. Ez okból készítésekor a keletkező sav megkötése végett a cukoroldatba $ZnCO_3$-ot is tesznek, minek folytán tejsavascink képződik, melyet azután H_2S-dal elbontanak és a folyadékot megszűrés után vízfürdőn bepárologtatják.

Az erjedési tejsav optikailag inaktiv, de alkalmas módon (strichninnel) két stereizomer aktiv tejsavra, ú. m. *para- v. hústejsavra* (jobbra csavaró) és *balra csavaró tejsavra* bontható szét. Előbbi nevét onnét kapta, hogy az izmok nedvében is előfordul. A jobbra csavaró tejsav az erjedési tejsav ammoniumsójából is képződik a közönséges penészgomba (zöld ecsetpenész, Penicillium glaucum), a balra csavaró pedig nádcukoroldatból a Bacillus acidi laevolactici hatására. Ha e két stereoizomer tejsav cinksójának egyenlő mennyiségeit elegyítjük, az erjedési tejsavnak (inaktiv) cinksója kristályosodik ki a folyadékból.

Az erjedési tejsavban (α-oxypropionsavban) ennélfogva egy aszimmetriás szénatom van (l. az amylalkoholnál). A tejsavnak említett két, optikai sajátságaiban eltérő izomerjében tehát ugyanazon atomcsoportok fordulnak elő, de különböző helyzetben, s ezt Van t'Hoff hypothesise szerint úgy érzékíthetjük, ha az aszimmetriás szénatomot tetraéder középpontjába képzeljük, melyhez négy különböző atom vagy atomcsoport kapcsolódik.



A jobbra és balra csavaró tejsavat ábrázoló két tetraéder abban különbözik egymástól, hogy a CH_3 és COOH csoportok

megfordított helyzetben vannak. E két tetraéder egymásnak tükörképe s ha azokat OH és H által meghatározott élek irányában felezzük, aszimmetriás részeket kapunk.

Az erjedési tejsav sóit *lactátok*-nak nevezik s többnyire vízben oldódnak.

A tejsav CH_3 gyökében a hidrogénatomoknak halogénekkel való helyettesítése révén mono-, di- és trichlór- (bróm és jód) tejsavak származnak.

Az α-oxysavak homologsorából több tagot s a magasabb tagoknak több izomerjét ismerjük.

Az α-oxysavak egy vagy két molekulájának OH és COOH csoportjaiból H_2O kiválása folytán különféle anhydridek (ester-anhydridek) származhatnak, melyek nyiltak és zártak (ciklusosak) lehetnek. Az α-oxysavak két molekulájából származó ciklusos kettős estereket *lactid*-oknak nevezik. Ilyenek például a két mol. glycolsavból származó *diglycolid* és két mol. tejsavból származó *lactid*:

$$\underset{\text{2 mol. glycolsav}}{\begin{matrix} HOCH_2—COOH \\ HOCO—CH_2OH \end{matrix}} - 2H_2O = \underset{\text{diglycolid}}{O<\begin{matrix} CH_2 . CO \\ CO . CH_2 \end{matrix}>O};$$

$$\underset{\text{2 mol. tejsav}}{\begin{matrix} CH_3—CHOH—COOH \\ HOCO—CHOH—CH_3 \end{matrix}} - 2H_2O = \underset{\text{lactid}}{O<\begin{matrix} CH(CH_3)CO \\ CO.CH(CH_3) \end{matrix}>O}$$

Ezek közül legismertebb a példaképen felhozott lactid, mely rombos táblákban kristályosodik, kesernyés savanyú izű, op. = 125°, fp. = 225°. Képződik a tejsav desztillációjakor, vagy ha a 150°-ra hevített tejsavon száraz levegőt hajtunk keresztül.

b) β-, γ-, δ-oxysavak és származékaik.

A β-oxysavakban a carboxyl az 1-ső, az alkohol-hydroxyl a 3-ik; a γ-oxysavakban az 1-ső és 4-ik, a δ-oxysavakban pedig az 1-ső és 5-ik szénatomon van. Pl.

$$\overset{\beta}{CH_2OH}—CH_2—COOH \qquad \overset{\gamma}{CH_2OH}—CH_2—CH_2—COOH$$

aethyléntejsav (β) — γ-oxyvajsav

$$\overset{\delta}{CH_2OH}—CH_2—CH_2—CH_2—COOH$$

δ-valeriansav

A β-oxysavak a primär-secundär és primär-tertiär glycolokból oxidáció folytán is keletkeznek. Legfontosabb közöttük az erjedési tejsavval izomer

aethyléntejsav (hidracrylsav), mely szirupsűrűségű folyadék és kénsavval főzve vizet veszítve acrylsavvá lesz (innen neve hidracrylsav). Készíthető a β-jód- vagy chlórpopionsavból nedves Ag_2O-dal. A β-oxysavak homologsorának több tagját ismerjük. Jellemző sajátságuk, hogy hevítéskor vagy kénsavval való melegítéskor telítetlen savakká lesznek. Így, mint láttuk, az aethyléntejsav acrylsavvá alakul át.

A γ- és δ-oxysavak közül néhánynak sóit és estereit is ismerjük. Jellemző reájuk nézve, hogy vízvesztés folytán igen könnyen ciklusos esterekké, ú. n. *lacton*-okká változnak.

$$CH_2OH—CH_2—CH_2—COOH \quad —H_2O = \begin{matrix} CH_2.CO \\ | \\ CH_2CH_2 \end{matrix} \Big\rangle O$$

γ-oxyvajsav $\qquad$ γ-butyrolacton

A lactonok többnyire vízben könnyen oldódó, gyengén áromás szagú és semleges kémhatású folyadékok.

A lactonoknak ciklusos savamidok, úgynevezett *lactám*-ok felelnek meg, melyekben a láncot oxigén helyett az NH gyök köti össze:

$$\begin{matrix} CH_2CO \\ | \\ CH_2CH_2 \end{matrix} \Big\rangle O \quad \rightarrow \quad \begin{matrix} CH_2CO \\ | \\ CH_3CH_2 \end{matrix} \Big\rangle NH$$

γ-butyrolacton $\qquad$ γ-butyrolactám (α-pyrolidin)

Az oxysavak kénszármazékai közül példa kedvéért megemlítjük a *thioglycolsavat* $HS.CH_2—COOH$, mely részben sav, részben mercaptan.

B) Aldehydsavak.

E vegyületekben a savakat jellemző *COOH* csoporton kivül az aldehydcsoport *CHO* is előfordul, ezért egyben a savak és aldehydek sajátságait is mutatják. Az aldehydsavak a diprimär-alkoholokból vezethetők le, mivel csakis a primär alkoholcsoportból *(CH_2OH)* lehet carboxyl-, illetve aldehyd-csoport. Legismertebbb e savak közül a *glyoxálsav* (glyoxylsav) $CHO—COOH$, mely az éretlen piszkében (egres) talál-

ható. Sűrű folyadék, mely vízben könnyen oldódik. Ammoniás $AgNO_3$-oldatból színezüstöt választ ki, mint az aldehydek és oxidációkor oxálsavvá lesz.

Nitrogénszármazékai közül legfontosabb a *diázoecetsav* *

$$\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} > CH . COOH,$$

mely sárga, sajátságos szagú folyadék, nagyon illékony és vízben nehezen oldódik. Aethylestere tömény kénsavtól hevesen felrobban.

C) Ketonsavak.

E savakban a *COOH* csoporton kivül a ketoncsoport *CO* is előfordul, ennélfogva a primär-secundär alkoholokból úgy származnak, hogy a primär alkoholcsoport *COOH*-vá, a secundär *CHOH* csoport pedig ketoncsoporttá változik át. E savak tehát egyben a savak és ketonok sajátságait mutatják s általában véve a secundär alkoholokból oxidáció folytán képződnek. A *CO* csoport helyzetétől függően lehetnek α, β, γ stb. ketonsavak. *α-ketonsavnak* az olyant nevezzük, melyben a *CO* csoport a carboxylhoz; *β-nak*, melyben a *CO* a carboxyltól a 2-ik; *γ-nak*, melyben a 3-ik *C*-atomhoz van kapcsolva. Pl.

$CH_3 — CO — COOH$ — α-ketopropionsav

$CH_3 — CO — CH_2 — COOH$ — β-ketovajsav

$CH_3 — CO — CH_2 — CH_2 — COOH$ — γ-ketovaleriánsav

1. *α-ketonsavak.* A savgyökök carboxylvegyületeinek vagy a hangyasav olyan származékainak tekinthetők, melyekben a szénhez kapcsolt *H*-atom savgyökkel van pótolva.

Legfontosabb közöttük a *pyroszőllősav* (α-ketopropionsav, acetylhangyasav) $CH_3 — CO — COOH$. Vízzel, alkohollal és aetherrel elegyíthető, ecetsav szagú folyadék. Ammoniás $AgNO_3$-oldatból színezüstöt választ

* $—N = N—$ vagy $= N = N$ kétvegyértékű csoportot *diázo*-csoportnak nevezik.

le s e közben CO_2 és ecetsavra, híg kénsavval hevítve pedig CO_2 és aldehydre bomlik. A keletkező hidrogéntől tejsavvá (oxypropionsav) lesz. Többféle módon készül, így a borkősav hevítése (a honnan nevét is kapta), továbbá tejsavnak $KMnO_4$-tal való oxidációja útján.

2. *β-ketonsavak.* Kevésbbé állandó vegyületek, melegítéskor CO_2 és ketonra bomlanak. Pl. az *acetylecetsav* $CH_3—CO—CH_2—COOH$. Sűrű, erősen savanyú, vízzel elegyíthető folyadék, mely hevítéskor CO_2 és acetonra bomlik. Különféle származékait ismerjük. A $COOH$ gyök hidrogénjének alkylgyökökkel való helyettesítése útján a β-ketonsavakból esterek származnak, melyek igen állandó vegyületek és savjellegűek, a mennyiben bázisokkal sónemű testekké alakulnak és általában véve a zsírsav-estereknek és Na-nak egymásrahatásakor képződnek. Pl. aethylacetátból az *acetylecetsavasaethylester* $CH_3CO—CH_2COOC_2H_5$; kellemes szagú folyadék, fp. = 72°, mely KOH-dal főzve acetonra, CO_2-ra és alkoholra bomlik:

$$\underset{\text{acetylecetsavasaethylester}}{CH_3CO—CH_2COO.C_2H_5} + HOH = \underset{\text{aceton}}{(CH_3)_2CO} + CO_2 + \underset{\text{aeth. alkohol}}{C_2H_5OH}$$

3. A *γ-ketonsavak* közül fontosabbak: a *laevulinsav* (β-acetylpropionsav) $CH_3CO—CH_2—CH_2—COOH$. Kristályos tömeg, op. = 32·5°, fp. = 239°. Képződik a nádcukorból, még könnyebben szőllő- és gyümölcscukorból (levülóz) sósav hatására. A laevulinsavnak sóit, halogénszármazékait, amidjait stb. ismerjük.

D) Kétbázisú savak.

1. Oxálsav-sor. Paraffindicarbonsavak. $C_nH_{2n}(COOH)_2$.

E sor tagjai levezethetők a diprimär-glycolokból a két primär CH_2OH alkoholcsoportnak carboxyl $COOH$ csoportokká való átalakulásával. Két $COOH$ csoportot tartalmazván, valamennyien kétbázisú savak, ennélfogva normális és savanyú sókat és estereket alkotnak. A $COOH$ csoport helyzetétől függően hevítéskor különfélekép viselkednek. Így pl. azok a dicar-

bonsavak, melyekben a két carboxyl-csoport ugyanazon szénatomhoz van kapcsolva, hevítéskor CO_2-ra és zsírsavra bomlanak szét:

$$\text{(malonsav)}\quad CH_2\begin{matrix}<COOH\\COOH\end{matrix} = CO_2 + CH_3-COOH\quad\text{(ecetsav)}$$

Míg ellenben azokból a savakból, melyekben a két carboxyl-csoport két szomszédos szénatomon van, hevítéskor nem képződik CO_2 és zsírsav, hanem víz kiválása folytán anhydridekké alakulnak át:

$$\underset{\text{aethylénborostyánkősav}}{\begin{matrix}CH_2 . COOH\\ |\\ CH_2 . COOH\end{matrix}} = H_2O + \underset{\text{boróstyánkősavanhydrid}}{\begin{matrix}CH_2 . CO\\ |\\ CH_2 . CO\end{matrix}\!\!>\!O}$$

Képződnek: 1. diprimär-glycolokból, 2. primär-aldehyd-alkoholokból, 3. dialdehydekből, 4. primär-oxysavakból és 5. aldehydsavakból oxidáció folytán:

$$\begin{matrix}1.\\CH_2OH\\|\\CH_2OH\\\text{glycol}\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}2.\\CHO\\|\\CH_2OH\\\text{glyc. aldehyd}\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}4.\\COOH\\|\\CH_2OH\\\text{glycolsav}\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}3.\\CHO\\|\\CHO\\\text{glyoxál}\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}5.\\COOH\\|\\CHO\\\text{glyoxylsav}\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}COOH\\|\\COOH\\\text{oxálsav}\end{matrix}$$

A monohalogen zsírsavakból KCN-dal cyánszármazékok (mononitrilek) képződnek, melyek lúgokkal vagy savakkal főzve (l. egybázisú savak képződését) dicarbonsavakká alakulnak át:

$$\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\COOH\\\text{monochlórecetsav}\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}CH_2CN\\|\\COOH\\\text{cyánecetsav}\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}CH_2 . COOH\\|\\CH_2 . COOH\\\text{borostyánkősav}\end{matrix}$$

Az olefinek halogén addiciós termékeiből hasonló módon mint az előbbeniekből, KCN-dal dicyánidok (dinitrilek)* származnak, melyekből KOH-dal való főzéskor dicarbonsavak keletkeznek:

$$\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH_2Cl\\\text{aethylénchlorid}\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}CH_2 . CN\\|\\CH_2 . CN\\\text{aethyléncyanid}\\\text{borostyánkősavnitril)}\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}CH_2 . COOH\\|\\CH_2 . COOH\\\text{borostyánkősav}\end{matrix}$$

Oxálsav (sóskasav) COOH—COOH. Káliumsója számos növényben (sóskafélék), Ca-sója pedig hasonló-

* Megjegyzendő, hogy csak azok a dihalogén származékok alakíthatók át az említett módon dicyánidokká, melyekben a két halogénatom két különböző szénatomon van.

képen a növényi sejtekben (különösen nagy mennyiségben a rhabarbara-gyökérben); továbbá a húgykövekben található. Egyhajlású prizmákban kristályosodik, vízben és alkoholban könnyen, aetherben nehezen oldható. Hirtelen fölhevítve részben CO_2, CO és H_2O-re, részben CO_2 és hangyasavra bomlik. Lúgokkal összeolvasztva hidrogénfejlődés közben K_2CO_3 képződik belőle. Tömény kénsavval melegítve CO_2, CO és H_2O-re bomlik. A fejlődő hidrogéntől glycolsavvá alakul át. Oxidáló anyagok, kiváltképen pedig a $KMnO_4$, CO_2-dá és H_2O-zé oxidálják. Mesterséges úton cukorból, keményítőből készíthető; rendszerint azonban úgy gyártják, hogy fűrészport KOH-dal összeolvasztanak és a keletkezett sóskasavaskáliumot vízben oldják és higított kénsavval elbontják. Szintézissel úgy is előállítható, hogy 350—360°-ra hevített nátriumfémen CO_2-gázt vezetünk keresztül: $2CO_2 + Na_2 = C_2O_4Na_2$. Sóit „acidum oxalicum" után *oxálát*-oknak nevezik, melyek közül a K csoport oxálátjai vízben oldhatók, a többiek azonban többnyire oldhatatlanok. A *cálciumoxálát* CaC_2O_4 ecetsavban sem oldódik; az *ezüstoxálát* $Ag_2C_2O_4$ pedig hirtelen hevítve elrobban.

A sóskasavat és sóit az iparban (kelmefestésnél, szalmafehérítésnél stb.) sokféle czélra használják.

Az oxálsav származékai. Methyl-, aethyl-, aethylénesterei színtelen folyadékok, melyek 100° felett forrnak. Az oxálsavból az OH gyököknek NH_2 gyökökkel való helyettesítése útján kétféle amid származik:

Egyik az *oxaminsav* $CONH_2—COOH$, op. = 210°, a melynek aethylestere az *oxaminsavasaethylester* $CONH_2—COO.C_2H_5$. Az oxaminsavnak methylszármazéka a *methyloxaminsav* $CONH(CH_3)—COOH$. Az oxálsavnak másik amidja az *oxamid* $CONH_2—CONH_2$, mely vízben és alkoholban oldhatatlan kristályos por és HCN meg H_2O_2 közvetetlen egyesülése révén képződik: $2\,CNH + H_2O_2 = (CO)_2(NH_2)_2$. Az oxamidban a H-atomok alkylgyökökkel és savmaradékokkal is helyettesíthetők.

Cyánszármazéka is kétféle: az egyik a *cyánszén-*

sav (cyánhangyasav) CN—COOH, a másik a *dicyan* (oxálsavnitril) CN—CN (l. 71. lap).

Malonsav $CH_2(COOH)_2$. Háromhajlású táblákban kristályosodik; vízben és alkoholban könnyen oldódik. *Ca*-sója a cukorrépában található. Olvadáspontja (132°) fölé hevítve ecetsavra és CO_2-ra bomlik. A *COOH* csoportok hidrogénjeit fémekkel (malonsavsók), alkylgyökökkel (malonsavesterek), a CH_2 csoport hidrogénjeit halogénekkel (mono- és dihalogén malonsav), továbbá alkylgyökökkel (CH_3, C_2H_5 stb.) helyettesíthetjük. Utóbbi esetben mono- és dialkylmalonsavak származnak. Ilyen monoalkylszármazéka pl. az *izoborostyánkősav* (methylmalonsav) $CH_3CH(COOH)_2$, op. = 130°, mely izomer a közönséges borostyánkősavval.

Borostyánkősav (aethylénborostyánkősav) *COOH*. . CH_2—CH_2 . *COOH*. A methylmalonsavval izomer. Készen képződve a borostyánkőben, némely barna szénben és gyantában, továbbá állati nedvekben található. Egyhajlású táblákban vagy prizmákban kristályosodik. Gyengén savanyú és kellemetlen ízű; op. = 185°. Vízben nehezen oldódik. *K*-sójának elektrolizisekor az anódon aethylén és CO_2 jelenik meg, a katódon pedig másodlagos hatás* eredményeként hidrogén. Magasabb hőfokon vízre és borostyánkősavanhydridre; vizes oldata uránsók jelenlétében a napfényen CO_2 és propionsavra bomlik. Képződik a zsiroknak salétromsavval való oxidációjakor, továbbá az almasavas cálciumnak, a borkősavas ammonium és cukornak erjedésekor. A bornak sohasem hiányzó alkatrésze. Szintézis útján először *Simpson* állította elő 1861-ben aethylénből. Az aethylén ugyanis brommal addició folytán: aethylénbromiddá, ez KCN-dal alkoholos oldatban hevítve: aethyléncyaniddá, utóbbi pedig lúgokkal főzve borostyánkősavvá alakul át:

CH_2		CH_2Br		$CH_2 . CN$		$CH_2 . COOH$
‖	→	|	→	|	→	|
CH_2		CH_2Br		$CH_2 . CN$		$CH_2 . COOH$
aethylén		aethylénbromid		aethyléncyánid		borostyánkősav

* Az elektromos áram primär hatása folytán leváló *K* a vizet elbontja és abból hidrogént fejlesztve KOH-dá alakul.

Sóit „acidum succinicum“ után *succinát*-oknak nevezik; estereit és alkylszármazékait is ismerjük. A monoalkyl származékai közül megemlítjük a *pyro-borkősavat* (methylborostyánkősav) $\begin{array}{l} CH_3CH\,.\,COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array}$, mely a borkősav hevítésekor képződik. Vízben, alkoholban és aetherben könnyen oldódik; magasabb hőfokon vízre és anhydridre; vizes oldata uránsók jelenlétében a napfényen vajsavra és CO_2-ra bomlik.

A borostyánkősav dialkylszármazékait szimmetriásnak nevezik, ha mind a két CH_2 gyökben egy-egy hidrogénatom alkylgyökkel van helyettesítve és aszimmetriásnak, ha ugyanazon CH_2 gyökben van két hidrogénatom alkylgyökkel pótolva. Alkylszármazékai hevítéskor vízre és a megfelelő anhydridre bomlanak.

A borostyánkősavnak fontos amidoszármazéka az *asparaginsav* vagy

amidoborostyánkősav: $\begin{array}{l} CH_2COOH \\ | \\ NH_2\,.\,CH\,.\,COOH \end{array}$

mely egy aszimmetriás szénatomot tartalmazván, szintén három stereoizomer módosulatban ismeretes. Ezek közül a *balracsavaró* a cukorrépa-melászban található és a fehérjefélékből különféle reakciókban képződik. Apró rombos prizmákban vagy táblákban kristályosodik és vízben kissé nehezen oldódik. Az aktiv asparaginsav sósavval 180°-ra hevítve inaktivvá lesz. E savnak monoamidja, mely az egyik OH gyöknek NH_2 gyökkel való helyettesítése útján vezethető le, a balra és jobbra csavaró *asparagin*

$$\begin{array}{l} CH_2\,.\,CO(NH_2) \\ | \\ NH_2\,.\,CH\,.\,COOH \end{array}$$

Az első számos növény csirájában, továbbá a spárgában (Asparagus oficinalis, ahonnan nevét is kapta), cukorrépában, borsóban, babban található és üres, kellemetlen, hűtő ízű, míg a jobbra csavaróé édes.

Glutársav, norm. pyroborkősav, $CH_2 < \begin{matrix} CH_2.COOH \\ CH_2.COOH \end{matrix}$

Izomer a monomethylborostyánkősavval (a közönséges pyroborkősavval, l. ott), op. = 97°. Sói, esterei és alkylszármazékai az ismert módon vezethetők le.

A glutársav amidoszármazéka az amidoglutársav vagy glutaminsav:

$CH_2 < \begin{matrix} CH(NH_2).COOH \\ CH_2.COOH \end{matrix}$, melynek szintén három stereoizomerje van. Ennek amidoszármazéka az asparaginnak megfelelő vegyület: az amidoglutáraminsav vagy *glutamin,* $CH_2 < \begin{matrix} CH(NH_2) . CO(NH_2) \\ CH_2.COOH \end{matrix}$, mely szintén számos növényben (cukorrépa, tökmagcsira stb.) található.

A kétbázisú savak magasabb tagjai közé tartoznak: az *adipinsav* $COOH(CH_2)_4COOH$, fp. = 205·5°, *pimelinsav* $COOH(CH_2)_5COOH$, op. = 105° és a *suberinsav* (dugaszsav) $COOH(CH_2)_6COOH$, op. = 140°, mely képződik a parafának és zsinoknak salétromsavval való főzésekor.

2. Olefindicarbonsavak. $C_nH_{2n-2}(COOH)_2$.

E sorba tartozó savak úgy viszonylanak az oxálsav-sor tagjaihoz, mint a telítetlen savak (l. 64. lap) a zsírsavakhoz. Vagyis e savakban hasonlóképen két H-atommal kevesebb van, mint az oxálsav-sor megfelelő tagjaiban.

$$\underset{\text{borostyánkősav}}{COOH . CH_2 - CH_2 . COOH} \xrightarrow{-H_2} \underset{\text{fumársav}}{COOH - CH = CH . COOH}$$

Fumársav és maleïnsav $C_2H_2(COOH)_2$. Egymással stereoizomerek és egymássá könnyen átalakíthatók. Szerkezetük a következő:

$$\begin{matrix} COOH . CH \\ \| \\ HC . COOH \end{matrix} \text{ fumársav, } \qquad \begin{matrix} HC . COOH \\ \| \\ HC . COOH \end{matrix} \text{ maleïnsav}$$

Desztillációkor mind a kettőből maleïnsavanhydrid

$$\begin{matrix} CH . CO \\ \| \\ CH . CO \end{matrix} > O \quad (fp. = 202^0)$$ keletkezik.

A *fumársav* szabad állapotban számos növényben, nehány gombában és az izlandi mohában (fumaris officinalis) található. Apró tűkben kristályosodik s vízben nehezen oldódik. Mesterségesen a borostyánkősav redukciója útján (BrH-dal) is készíthető.

A *maleïnsav*, nagy prizmákban vagy táblákban kristályosodik s hideg vízben könnyen oldódik.

A sor magasabb tagjainak több izomerje, így a $C_3H_4(COOH)_2$ képletű savaknak 8 izomerje lehetséges. Ezek közül a *mesaconsav* vagy *methylfumársav* és a *citraconsav* vagy *methylmaleïnsav* olyan viszonyban állanak egymáshoz, mint a fumársav és maleïnsav, melyekből levezethetők. E savaknak több homolog tagját, esterét és egyéb származékait ismerjük.

XI. Háromvegyértékű alkoholok és oxidációs származékaik.

A háromvegyértékű alkoholok, mint azt már az alkoholoknál említettük, az olyanok, melyek három alkoholhydroxylt tartalmaznak. Ezeket úgy vezethetjük le a szénhidrogénekből, hogy három, különböző szénatomhoz kapcsolt, H-atomot három OH-gyökkel helyettesítünk. E sornak első, legjobban ismert és legfontosabb tagja a *glycerin* $C_3H_5(OH)_3$, melyet a propánból vezethetünk le:

$$\underset{\text{propán}}{CH_3 - CH_2 - CH_3} \qquad \underset{\text{glycerin (propenylhydroxid)}}{CH_2OH - CHOH - CH_2OH}$$

A glycerin tehát a benne lévő alkoholcsoportok miatt diprimär-secundär alkohol. Minthogy a háromvegyértékű alkoholokban az alkoholcsoportok különféle változatban fordulhatnak elő, elképzelhetjük, hogy az OH-gyököknek, s külön az O- és H-nek, különféle gyökökkel való helyettesítése folytán, a háromvegyértékű alkoholoknak és ezek származékainak a száma a glycolokénál is sokkal nagyobb. Hiszen pl. ha oxidációs termékeik közül csak a legfontosabbakat: a savakat vesszük szemügyre, ezek a primär alkoholcsoportnak COOH csoporttá való átalakulása folytán egy-, két- és hárombázisú savak lehetnek. Az egybázisú savak a carboxyl-csoporton kivül még két

alkoholhydroxylt is tartalmazván, egyben dioxysavak, a kétbázisú savak pedig egyben oxysavak. De az egybázisú savakban a carboxylcsoporton kivül az aldehyd és ketoncsoport, különféle változatban fordulhat elő, úgy hogy a háromvegyértékű alkoholokból rendkivül változatos szerkezetű oxidációs származékokat vezethetünk le, melyek közül igen sok elő is van állítva. Igy pl. a glycerinből a következőket:

CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
|	|	|	|
$CHOH$	$CHOH$	$CHOH$	CO
|	|	|	|
CH_2OH	CHO	$COOH$	CH_2OH
glycerin	glycerinaldehyd (dioxyaldehyd)	glycerinsav (dioxysav)	glycerinketon (dioxyketon)
CH_2OH	CH_2OH	CHO	CHO
|	|	|	|
CO	CO	$CHOH$	$CHOH$
|	|	|	|
CHO	$COOH$	CHO	$COOH$
oxyaldehydketon (ismeretlen)	oxypyroszőllősav (oxyketonsav)	oxydialdehyd (ismeretlen)	oxyaldehydsav (ismeretlen)
$COOH$	CHO	CHO	$COOH$
|	|	|	|
$CHOH$	CO	CO	$C(OH)_2$
|	|	|	|
$COOH$	CHO	$COOH$	$COOH$
tartronsav (oxydicarbonsav)	dialdehydketon (ismeretlen)	glyoxylcarbonsav (aldehydketonsav)	mesoxálsav (dioxydicarbonsav)

E vegyületek közül ismertebbek: a glycerinsav, tartronsav és mesoxalsav.

A glycerin három OH-gyökének alkylgyökökkel és savgyökökkel való helyettesítése folytán különféle alkylaetherek és esterek (pl. $C_3H_5(OH)_2.C_2H_3O_2$ = acetin, $C_3H_5(C_2H_3O_2)_3$ = triacetin) származnak. A haloidsavakkal való estereit *hydrin*-eknek (pl. $C_3H_5(OH)_2Cl$ = monochlórhydrin, $C_3H_5(OH)Cl_2$ = dichlórhydrin stb.) nevezik. A többi ásványi savakkal ú. n. glycerinsavakat (pl. $C_3H_5(OH)_2HSO_4$ = glycerinkénsav, $C_3H_5(OH)_2H_2PO_4$ = glycerinfoszforsav stb.) alkot.

A háromvegyértékű alkoholok hasonló módon képződnek, mint a többi alkoholok. Mesterségesen leginkább úgy készítik

öket, hogy a telítetlen alkoholokat $KMnO_4$-tal oxidálják (1), vagy ugyanazon alkoholok brómszármazékait vízzel hevítik (2):

$$1.\ \underset{\text{allylalkohól}}{CH_2 = CH - CH_2OH} + O + H_2O = \underset{\text{glycerin}}{CH_2OH - CHOH - CH_2OH}$$

$$2.\ \underset{\text{allyltribromid}}{CH_2Br - CHBr - CH_2Br} + 3HOH =$$
$$= CH_2OH - CHOH - CH_2OH + 3HBr.$$

1. Glycerin és fontosabb esterei.

Glycerin (propenylhydroxid, „olajcukor")* $C_3H_5(OH)_3$. A vízmentes glycerin színtelen, szirup sűrűségű, édes ízű folyadék, (fs. = 1·265, fp. = 290°), mely 0° alá hűtve hosszabb idő mulva átlátszó kristályokká válik. Erősen nedvességszivó; vízzel, alkohollal elegyíthető, de aetherben nem oldódik. Oldja a *K*-csoport hydroxidjait és néhány fémnek oxidjait. Vízelvonó anyagokkal (pl. $H_2SO_4 . P_2O_5$, vagy még inkább $KHSO_4$) hevítve acrolein keletkezik belőle (l. ott), KOH-dal összeolvasztva hidrogénfejlődés közben ecetsavra és hangyasavra szétbomlik. Platinakorommal vagy híg HNO_3-val oxidálva: glycerinsav; erélyesebb oxidációkor pedig oxálsav, glycolsav és glyoxylsav képződik belőle. A glycerinből mérsékelt oxidációkor ú. n. *glyceróz* keletkezik, mely a glycerin-aldehydnek és a dioxyketonnak (képletét l. előbb) az elegye.

Glycerin képződik kis mennyiségben a cukor erjedésekor, ezért a borban mindig található. Nagyban a szappanfőzésnél (fenéklúgból) vagy még inkább a stearingyertya gyártásánál kapott melléktermékből készítik. A stearin gyártásánál, mint említettük a zsírokat túlhevített vízgőzzel vagy kénsavval bontják el. Előbbi esetben a zsír glycerinre és stearinsavra bomlik szét:

$$\underset{\text{stearinsavasglycerin (zsír)}}{C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3} + 3HOH = \underset{\text{glycerin}}{C_3H_5(OH)_3} + \underset{\text{stearinsav}}{3C_{18}H_{36}O_2}$$

Utóbbi esetben pedig zsírsav és glycerinkénsav (képletét l. előbb) keletkezik, melyet mészszel főznek és a kiváló $CaSO_4$ csapadékról leszűrt folyadékból be-

* A glycerint *Scheele* fedezte fel (1779) az olivaolajnak ólomoxiddal való főzésekor. Tőle kapta az „Ölsüss" nevet is.

párologtatás után, alacsony nyomás alatt a glycerint átdesztillálják.* A glycerint az orvosi gyakorlatban, bőriparban, továbbá nyomdafestékek, hektográfmasszák készítésénél alkalmazzák; vízzel való elegyét gázórák megtöltésére (mivel nem fagy meg) használják. Igen nagy mennyiségű glycerint dolgoznak fel ezenkivül különféle robbanó anyagok gyártására.

A glycerin esterei közül megemlítjük a *glycerinfoszforsavat*, a *nitroglycerint* továbbá az igen fontos *zsírokat és olajokat*. Fiziológiai szempontból fontos a *glycerinfoszforsav* $C_3H_5(OH)_2H_2PO_4$, melynek cholinnal (l. ott) és zsírsavakkal (stearinsav, palmitinsav) való vegyülete: a *lecithin*, az agyban, idegekben, vértestecskékben, tojássárgájában, növények magvában stb. található. A tiszta lecithin alkoholban oldható viaszszerű kristályos tömeg.

Nitroglycerin (glycerinnitrát) $C_3H_5(NO_3)_3$. Színtelen olajszerű folyadék, mely —20°-on kristályos tömeggé fagy meg. Vízben nem oldódik, de methylalkoholban vagy aetherben könnyen oldható. Édeses ízű. Belsőleg használva erős méreg. Hirtelen hevítve (250° fölé) vagy erős lökés és ütésre, endothermikus vegyület lévén, rendkivül hevesen felrobban. A glycerinnitrátot (1847.) *Sobrero* fedezte fel és nagyban először Nobel gyártotta. Úgy készül, hogy egyenlő térfogat tömény H_2SO_4 és HNO_3 jól lehűtött elegyébe keverés közben vízmentes glycerint csepegtetnek, a kapott folyadékot sok hideg vízbe öntik, amikor a glycerinnitrát olajszerű cseppekben kiválik, melyet kimosás után vízmentes $CaCl_2$-dal megszárítanak. E vegyületet magát nem igen használják, de belőle készülnek a különféle robbanó anyagok, ú. m. a *dinamit* (glycerinnitráttal átitatott kovaföld), *melinit, robbanó zselatin* stb., melyek az iparban és az újabb kor háborúiban kiváló szerepet játszanak.

* A legtisztább glycerint kristályosítással úgy készítik, hogy a lehetőleg víztől mentes és 0° alá hűtött glycerinbe glycerinkristályt dobnak, melytől kristályos tömeggé válik. Ebből azután a folyékony részt centrifugáló gépekben kipörgetik és a kristályokat enyhe melegítéssel megolvasztják.

Zsírok és olajok. Az állat- és növényországban nagyon elterjedt esterek, melyek a glycerinnek *tristearin* $C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3$, *tripalmitin* $C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_3$ és *trioleïnjei* $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$. A szilárd vagy félkemény zsírok (zsír, faggyú, kakaóvaj stb.) főleg a két elsőből; a zsíros olajok (növényi olajok, csukamájolaj, halzsír stb.) pedig főképen trioleïnből állanak. Vízben valamennyien oldhatatlanok, de aetherben, szénkénegben, petroleumaetherben, benzinben könnyen oldódnak; fajsúlyuk a vizénél kisebb. Semleges kémhatásúak, de a levegőn a szabaddá váló zsírsavaktól savanyú kémhatásúak és avas szagúak lesznek. Magasabb hőmérséken bomlást szenvednek, a bomlási termékek a glycerinből képződő acroleïntől (l. ott) kellemetlen szagúak. Erősebb savaktól, túlhevített vízgőztől vagy fémhydroxidoktól, főképen a *K*-csoport hydroxidjaitól könnyen szétbomlanak (glycerinre és zsírsavakra); utóbbi esetben a zsírsavaknak sói (szappanok) képződnek. Az olajokat rendszerint két csoportba osztják, ú. m. *zsíros* és *illanó* olajokra.*

A zsíros olajok ismét lehetnek *száradók* (len-, kender-, mák-, dió-, pamutmag-, ricinusolaj stb.), melyek a levegőn oxidáció folytán gyantaszerű testté változnak át, ezek főleg lenolajsavas és ricinusolajsavas glycerinből állanak; az ilyen olajok ólomoxiddal főzve még gyorsabban száradókká (firnisz) válnak; továbbá: *nem száradók* (fa- vagy olivaolaj, repce-, mandola-, tojás-, csukamájolaj stb.), melyek levegőn szintén oxidálódnak (megavasodnak), de nem száradnak meg, hanem csak kenőcsszerű tömeggé válnak. A különféle olajokat az illető növények magvaiból sajtolás vagy szénkéneggel való kivonással készítik. A különféle zsírokat és olajokat tápszerül, továbbá szappanok, kenőcsök, firniszek stb. készítésére használják.

A glycerinből levezethető különféle aldehydek és ketonok kevésbbé fontosak.

* Illanó (aetherikus) olajok a terpének csoportjába tartozó vegyületek, illatosak. Nevüket a zsíros olajokkal szemben, illanóságuk révén kapták.

2. Dioxy-monocarbonsavak.

E csoportba tartozó savak egy COOH-csoporton kivül két alkoholhydroxylt tartalmaznak és úgy viszonylanak a glycerinhez, mint a tejsavsor (oxysavak) tagjai a glycolokhoz. E savakat úgy is tekinthetjük, mint a zsírsavak dioxy-származékait. Pl.

$CH_3—CH_2—COOH$	$CH_2OH—CHOH—COOH$
propionsav	dioxypropionsav vagy glycerinsav

Képződésük hasonló reakciók szerint történik, mint az oxysavaké.

Glycerinsav (dioxypropionsav) $C_2H_3(OH)_2COOH$. Vízben és alkoholban oldható szirupszerű folyadék. Optikailag inaktiv, de egy aszimmetriás szénatomot tartalmazván, ammoniumsójának a közönséges ecsetpenésztől (Penicillium glaucum) történő erjedésekor balra csavaró glycerinsavvá alakul át, melyet a *Bacillus ethaceticus* ismét úgy bont meg, hogy jobbra csavaró glycerinsav marad vissza. KOH-dal összeolvasztva ecetsavra és hangyasavra bomlik szét, s ugyanazzal főzve oxálsav és tejsav keletkezik belőle. Sóit és estereit is ismerjük.

Homologjai: *dioxyvajsav* $C_3H_5(OH)_2.COOH$, *dioxyvaleriánsav* $C_4H_7(OH)_2.COOH$ stb., melyeknek előállították több izomerjét is.

Az oxyketon-, aldehydketon- és diketoncarbonsavakról külön nem szólunk, mivel ezek, mint az összeállításban is megjegyeztük (l. a glycerinnél), közelebbről kevésbbé ismeretesek.

3. Monoxy-dicarbonsavak.

Az ide tartozó savak két COOH-csoportot tartalmazván, kivétel nélkül kétbázisú savak, minthogy azonban alkoholhydroxil (OH) is van bennük, egyben oxysavak is. Általában úgy képződnek, mint az egybázisú oxysavak (l. ott). Legegyszerűbben a *dicarbonsavakból* (l. oxálsavsor) úgy vezethetők le, hogy azokban egy H-atomot OH gyökkel helyettesítünk.

Tartronsav (oxymalonsav) $CH(OH)(COOH)_2$. Nagy prizmákban kristályosodik, vízben és alkoholban

könnyen oldódik. Előállítható a chlór vagy brómmalonsavból nedves Ag_2O-dal. Sóit, egy pár esterét is előállították.

A tartronsav homologjai úgy származnak, ha a tartronsav CH gyökében a H-atomot CH_3,C_2H_5,C_3H_7 stb. alkylgyökökkel helyettesítjük.

Almasav (oxyaethylénborostyánkősav) $\begin{array}{l} HO.CH.COOH \\ | \\ CH_2.COOH. \end{array}$

Az almasav egy aszimmetriás szénatomot tartalmaz, ennélfogva három stereoizomer módosulata ismeretes. A különféle növények (éretlen alma, szőllő, piszke stb.) nedvében található almasav *balra csavaró*, melyet elég gyakran közönséges almasavnak is neveznek. A jobbra csavaró borkősavból HJ-dal való redukcióval, vagy a jobbracsavaró asparaginsavból HNO_2-val való oxidációval készült almasav *jobbra csavaró;* míg e kettőnek molekuláris vegyülete: az optikailag *inaktiv almasav,* melyet a szőllősavnak redukciója útján lehet előállítani.

A közönséges (balra csavaró) almasav könnyen szétfolyó, finom tűkből álló kristályos test, mely vízben és alkoholban könnyen oldódik. Olvadáspontjánál (100°) magasabb hőfokra hevítve almasavanhydriddé lesz és 180°-ra hirtelen fölhevítve vízre, fumársav- és maleinsavanhydridre bomlik. Redukciókor (HJ-dal) vagy ha calciumsóját élesztővel megerjesztjük, borostyánkősav képződik belőle. Sóit „acidum malicum" után *malát*-oknak nevezik. Ismerjük egy pár esterét is.

4. Keton dicarbonsavak.

E savakban a két COOH-csoporton kivül még a ketoncsoport CO is előfordul. E savcsoportnak több tagját és származékát ismerjük, melyek közül a következőket említjük meg:

Mesoxálsav (dioxymalonsav) $(HO)_2C<\begin{array}{l} COOH \\ COOH. \end{array}$ Szétfolyó prizmákban kristályosodik, olvadáspontjánál (115°) magasabb hőfokra hevítve CO_2 és glyoxylsavra bomlik. Ketonszerű sajátságát bizonyítja az, hogy $KHSO_3$-tal kristályos vegyületté egyesül és hogy

natriumamalgammal redukálva tartronsavvá lesz. Több származékát ismerjük.

Oxálecetsav $\begin{array}{l} CO\,.\,COOH \\ | \\ CH_2\,.\,COOH. \end{array}$ Levezethetjük a borostyánkősavból, ha benne két H-atomot O-nel helyettesítünk. Almasavból készíthető $KMnN_4$-dal való oxidáció útján; op. = 146°. Esterei és nitrogénszármazékai közül többet előállítottak.

Acetondicarbonsav $CO < \begin{array}{l} CH_2.COOH \\ CH_2.COOH. \end{array}$ Színtelen, tűalakú kristályok, op. = 130°, vízben és aetherben könnyen oldódik. Úgy vezethető le a glutársavból (l. ott), mint az előbb említett oxálecetsav a borostyánkősavból. Citromsavból tömény H_2SO_4-val való hevítés útján készül. Több esterét és származékát ismerjük.

5. Húgysav-csoport.

Az ureumnál (hugyany) említettük, hogy az ú. n. *ureïdek* származnak, ha az ureumban H-atomot savgyökökkel helyettesítünk. Ennek megfelelően, ha az ureumban két H-atomot a dicarbonsavak kétvegyértékű savgyökével pótolunk, a dicarbonsavak ciklusos ureïdjei származnak. Pl.

$$CO < \begin{array}{l} NH_2 \\ NH_2 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CO\,.\,OH \\ | \\ CO\,.\,OH \end{array} \qquad CO < \begin{array}{l} NH\,.\,CO \\ | \\ NH\,.\,CO \end{array}$$

ureum — oxálsav — oxalylhugyany (az oxálsav ureidje)

E vegyületek közül több az állati szervezetben található.

Oxálylureum (parabánsav) $CO < \begin{array}{l} NH\,.\,CO \\ | \\ NH\,.\,CO \end{array}$ Kristályos test, mely vízben és alkoholban oldódik, aetherben oldhatatlan. Húgysavból képződik erélyes oxidációkor (HNO_3-val). Szintézissel $POCl_3$-nak hugyanyra és oxálsavra való hatásával készítik. Savanyú kémhatású és savjellemű, ezért közönségesen parabansavnak nevezik.

Malonylureum (bárbitursav) $CO < \begin{array}{l} NH\,.\,CO \\ NH\,.\,CO \end{array} > CH_2$, a malonsav ureïdje. Nagy prizmákban kristályosodik.

Hasonló módon készül malonsavból, mint a parabánsav és lúgokkal főzve malonsavra és hugyanyra bomlik. Ennek diaethylszármazéka (CH_2-ben két hydrogénatomot két aethylgyökkel helyettesítvén) az altatószerül általánosan használt: *veronál*.

Alloxán (mesoxálylureum) $CO<\begin{matrix}NH.CO\\NH.CN\end{matrix}>C(OH)_2$. A mesoxálsav ureïdje. Nagy, fénylő rombos prizmákban kristályosodik. Vízben könnyen oldódik és kellemetlen ízű. A bőrt élénkpirosra festi.

A parabánsavból és alloxánból két molekulájuknak vegyülése folytán *diureïdek* származnak. Ilyen például az *alloxántin* $C_8H_4N_4O_7$. Utóbbinak imidszármazéka a *purpursav*, melynek ammoniumsóját $C_8H_4(NH_4)N_5O_6 + H_2O$ *murexid* néven biborszínű festéknek használják.

Húgysav, $C_5H_4N_4N_3$. Fénylő kristályos por, mely az izomnedvben, a gerinces állatok vizeletében, különösen pedig a madarak (guano), kígyók és gyíkok ürülékében található. Néha az emberi húgyból is kristályos por alakjában kiválik. Némely húgykövekben e sav és sói (H_4N,Ca) fordulnak elő. Vízben igen nehezen, alkoholban és aetherben oldhatatlan kristályos por, melynek szaga, íze nincs. Oldata néhány csepp HNO_3-val beszárítva, ammoniától biborszínű lesz (murexid reakció), melylyel könnyen kimutatható. A húgysav gyenge kétbázisú sav, sói közül legkönnyebben oldódik a lithium savanyú sója. Alkylszármazékai közül több methylszármazékot ismerünk.

A húgysavval rokonvegyületek: a *purin* $C_5H_4N_4$, mely egyben sav és bázis sajátságú vegyület. Ennek származéka: a *xánthin* (dioxypurin) $C_5H_4N_4O_2$, mely csekély mennyiségben a húgyban, vérben, májban s némely húgykövekben található; a *guanin* $C_5H_5N_5O$, mely a guanóban; a *hypoxánthin* (oxypurin) $C_5H_4N_4O$, mely az állati szervezetben szintén előfordul. A *xánthinnak* dimethylszármazéka: a *theobromin* $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$, mely a kakaobabban (Theobroma Cacao) található s mesterségesen a xánthinból készíthető. Keserű ízű, forró vízben is nehezen oldható kristályos por. Semleges kémhatású, de azért savakkal kristályos sókká egyesül. Ezüstsójából methyljodiddal *kaffein* (methyltheobromin, trimethylxántin, theïn) $C_5H(CH_3)_3N_4O_2$. Fénylő tűkben kristályosodik, hideg vízben és alkoholban

nehezen oldódik. Gyengén keserű ízű. Erősebb ásványi savakkal sókat alkot. Előfordul a kávébabban és leveleiben (0·5%), a theanövényben (2—4%) s nyomokban a kakaoban.

6. Tricarbonsavak.

Tricarballylsav, $CH_2(COOH)CH(COOH)CH_2(COOH)$. Hárombázisú sav. Vízben, alkoholban és aetherben oldható rombos prizmák; az éretlen cukorrépában található. Mesterségesen többféle módon, így tribrómallylből $CH_2Br.CHBr.CH_2Br$ is készíthető, ha azt KCN-dal hevítve allyltricyániddá alakítjuk át, melyet aztán KOH-dal elbontunk. Homologjai közül trimethylszármazéka: a *kámforonsav* $C_3H_2(CH_3)_3(COOH)_3$, mely a kámfornak oxidációjakor képződik.

Telítetlen tricarbonsav: az *aconitsav* $CH(COOH)=C(COOH).CH_2(COOH)$. (Két *H*-atommal kevesebbet tartalmaz, mint a tricarballylsav). Különféle növényekben így a sisakvirágban (Aconitum Napellus), cukornádban, cukorrépában, surlóban (Equisetum fluviatile) található. Képződik a citromsavnak sósav vagy kénsavval való hevítésekor. Vízben könnyen oldódik s a keletkező H-től tricarballylsavvá lesz.

A tricarballylsavnak oxyszármazéka a **citromsav** (oxytricarballylsav) $CH_2COOH.C(OH)COOH.CH_2COOH$, mely nagy rombos prizmákban kristályosodik és vízben, alkoholban oldható. Előfordul számos savanyú gyümölcsben (ribizli, veresáfonya stb.), cukorrépában, kiváltképen pedig a citrom nedvében Ca-sója csekély mennyiségben a női és tehéntejben is található. A citromsav 175°-ra hevítve aconitsavvá lesz; KOH-dal összeolvasztva vagy HNO_3-val oxidálva ecetsavra és oxálsavra bomlik. Képződik szőllőcukorból is a *Citromycetes pfefferianus és C. glaber* nevű erjesztő gomba okozta erjedéskor. Mesterséges úton a dichlóracetonból, nagyban pedig a citrom nedvéből akként készítik, hogy azt $CaCO_3$ és $Ca(OH)_2$-dal telítik s a képződött citromsavascalciumot higított kénsavval elbontják s a kapott citromsavat kikristályosítják. Kellemes savanyú és hűsítő íze miatt italok készítésére, továbbá a háztartásban és gyapotfestésnél használják.

Sóit „Acidum citricum“ után *citrát*-oknak nevezik, melyek: *normálisak* ha a három COOH csoport valamennyi H-atomja fémmel van helyettesítve [pl. káliumcitrát $K_3(C_6H_5O_7)$]; *egyszer savanyúak*, ha a carboxylcsoport hidrogénjei közül csak kettő [pl. dikáliumhydrocitrát $K_2H(C_6H_5O_7)$]; és *kétszer savanyúak*, ha a H-atomok közül csak egy van fémmel pótolva [pl. káliumdihydrocitrát $KH_2(C_6H_5O_7)$]. Hasonló szerkezetüek a citromsav esterei is.

XII. Négyvegyértékű alkoholok és oxidációs származékaik.

Négyvegyértékű alkoholok azok, melyek négy alkoholhydroxyl-gyököt (OH) tartalmaznak. Ilyen pl. az *erythrit* (erythroglucin, phycit)

$$CH_2(OH) . CH(OH) . CH(OH) . CH_2(OH),$$

mely legegyszerűbben a normális quartánból C_4H_{10} vezethető le, ha abban valamennyi szénatomon egy-egy H-atomot OH-gyökkel helyettesítünk.

Vízben oldható, édesízű, nagy, négyzetes kristályok. Készen képződve a Protococcus vulgaris nevű algában és orsellinsavas összetett aethere (ú. n. eryhrin) a Rocella-féle zúzmókban található, melyből elő is állítják. Mérsékelt oxidációkor ú. n. *erythróz* keletkezik belőle, mely valószinűleg az erythrit első aldehydjének (trioxyaldehyd) $CH_2(OH) . CH(OH) . CH(OH) . CHO$ és ketonjának az elegye.

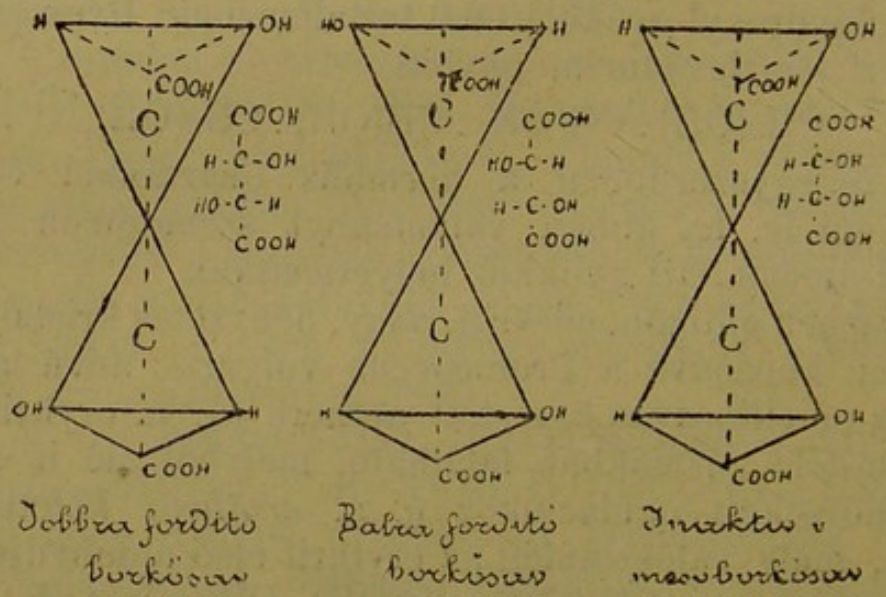
1. Dioxy-dicarbonsavak.

E csoportba tartozó kétbázisú savak két COOH csoporton kivül két alkoholhydroxyl-gyököt (OH) is tartalmaznak. Legfontosabb közöttük a:

Borkősav,* (dioxyaethylénborostyánkősav, oxyalma-

* A borkősavat először Scheele állitotta elő 1769. Pasteur klasszikus kisérleteiben (1848—53.) megállapitotta, hogy a szőllősav balra és jobbra fordító borkősavra szétbontható és hogy azokból elő is állitható, valamint azt is, hogy az inaktiv mesoborkősav szét nem bontható. Van't Hoff és Le Bel pedig egymástól függetlenül, a borkősav emlitett izomerjeinek megmagyarázására 1874-ben felállitották a stereochemiai elméletet.

sav), COOH . CH(OH) . CH(OH) . COOH, melynek négy stereoizomerjét ismerjük: 1. *közönséges* vagy *jobbrafordító B.* (d-borkősav); 2. *balrafordító* (l-borkősav); 3. *szőllősav* vagy *paraborkősav* (d + l borkősav), mely optikailag inaktiv, de a két előbbire szétbontható s azokból előállítható; 4. *mezoborkősav* (anti- vagy i-borkősav), mely szintén optikailag inaktiv, de szét nem bontható. E négy stereoizomer borkősavban Van't Hoff és Le Bel hipothezise szerint már két aszimmetriás szénatom van; melyeket egy-egy tetraéder középpontjába képzelünk s ehhez viszonyítva az egyes atomcsoportok helyzete más és más, amit következő módon ábrázolhatunk:



1. **Szőllősav** (paraborkősav) $C_4H_6O_6 + H_2O$. A közönséges borkősav mellett, a szőllő nedvében előforduló kristályos test (rombos prizmák), optikailag inaktiv. $KMnO_4$ oxálsavvá, HJ pedig inaktiv almasavvá és aethylénborostyánkősavvá redukálja. Igen sok test oxidációjakor (mannit, dulcit, fumársav) képződik. Szintézis útján többféle módon készíthető, így ha a fumársavat $KMnO_4$-tal oxidáljuk. Legkönnyebben úgy állítható elő, hogy a közönséges borkősavat kevés vízzel 175^0-ra hevítjük s a képződött inaktiv borkősavat és szőllősavat kristályosítással egymástól elválasztjuk. Ha a szőllősavnak nátrium-ammoniumsóját $+28^0$ alatt kikristályosítjuk, a kiváló nagy rombos kristályoknak egy része jobboldali, másrészük baloldali hemiédriát mutat

(28 fok fölött e só hemiédriás lapok nélkül kristályosodik). A kristályokat különválogatva, belőlük jobbra fordító, illetve balra fordító borkősavat készíthetünk. A szőllősavnak savanyú káliumsója vízben könnyebben oldódik, mint a borkő, ezért a borkő átkristályosításakor az anyalúgban marad. A szőllősav oldatában a közönséges ecsetpenész (Penicillium glaucum) a jobbra fordító borkősavat elpusztítja, minek folytán a folyadékban balrafordító b. marad hátra.

2. **Közönséges vagy jobbrafordító borkősav,** $C_4H_6O_6$. Nagy, egyhajlású prizmákból álló kristályos test, mely vízben és alkoholban könnyen oldódik, de aetherben oldhatatlan. Igen sok savanyú gyümölcs nedvében, kiváltképen a mustban található, melyből erjedéskor, mint savanyú-borkősavaskálium (borkő) kiválik. A kristályosítással megtisztított borkőből nagyban úgy készítik, hogy azt krétával főzik, amikor vízben oldhatlan borkősavascalcium és könnyen oldható neutrális-borkősavaskálium képződnek. Utóbbit $CaCl_2$-dal szintén Ca-sóvvá alakítják át. A Ca-sót azután higított kénsavval elbontják és a kiváló $CaSO_4$-ról leszűrt folyadékból a borkősavat kikristályosítják. Oldata a poláros fény síkját jobbra fordítja. Tömény lúgokkal főzve részben szőllősavvá és mesoborkősavvá alakul át. Mérsékelt oxidációkor tartronsav, erélyesebb oxidációkor pedig CO_2 és hangyasav képződik belőle.

Sóit „Acidum tartaricum" után *tartrát*-oknak nevezik. A *K* csoport tartratjai közül: a *káliumhydrotartrát* (borkő) $KH(C_4H_4O_6)$ vízben igen nehezen oldódik, borszeszben csaknem oldhatatlan. A *K*-nak normális sója: a *káliumtartrát* $K_2C_4H_4O_6$ és a Na-nak mindkét sója vízben könnyen oldódik, hasonlókép kettős sója: a *kálium-nátriumtartrát* is, $KNaC_4H_4O_6$ Seignette-só), melyet hashajtó szerül (Seidlitz-féle por) használnak. Az antimontrioxid Sb_2O_3 forró káliumhydrotartrát-oldatban feloldódik s a folyadékból kihüléskor: *kálium-antimonyltartrát* (hánytató-borkő) $K(SbO)(C_4H_4O_6)$ válik ki apró kristályokban, melyet hánytató szerül használnak. A borkősavat a szövetfestésben is alkalmazzák és pezsgőporok, gyógy-

szerek készítéséhez, ételek megsavanyítására stb. használják.

Balrafordító borkősav a közönséges (jobbrafordító) borkősavhoz nagyon hasonlít, de oldata a poláros fény síkját annyi fokkal fordítja balra, mint a hány fokkal a közönséges jobbra. Sói is többnyire izomorfok a közönséges borkősav sóival, de ellenkező (baloldali) hemiádriás lapokat mutatnak. A közönséges és a balra fordító borkősav oldatának összekeverése útján az optikailag inaktiv szőllősav áll elő.

Inaktiv vagy mezoborkősav, a közönséges borkősavból akkor képződik, ha azt vízzel 165^0-on, zárt edényben, hosszabb ideig hevítjük; továbbá szőllősav mellett dibrómborostyánkősavból is nedves Ag_2O hatására. A szőllősavhoz hasonló sajátságú, de optikai sajátságaira nézve egymástól különböző savakra szét nem bontható

A szőllősavnak, közönséges és mezoborkősavnak sóin kivül estereit és egyéb származékait is ismerjük.

A borkősavval szoros kapcsolatban lévő *diketondicarbonsavak* közül fontosabbak: a *dioxyborkősav* $COOH . C(OH)_2 . C(OH)_2 . COOH$, melyet régebben carboxytartronsavnak neveztek és $C(OH) . (COOH)_3$ képlettel jelölték. Néhány sóját és esterét is ismerjük.

2. Tetracarbonsavak.

Négy COOH csoportot tartalmazván, négybázisúak. Ilyen pl. az *aethántetracarbonsav* vagy *dimalonsav* $(COOH)_2CH—CH(COOH)_2$. Op. = 168^0, melynek, valamint e csoportba tartozó többi dimalonsav-származékoknak inkább esterei ismeretesek.

XIII. Ötvegyértékű alkoholok (pentitek) és oxidációs származékaik.

Az ötvegyértékű alkoholok a szénhidrogénekből úgy vezethetők le, ha azokban öt szénatomon egy-egy H-atomot OH gyökkel helyettesítünk. A legegyszerűbb pentit tehát az *arabit*, $CH_2(OH) . CH(OH) . CH(OH) . CH(OH) . CH_2(OH)$ [$C_5H_7(OH)_5$], mely édes ízű, fénylő szemecskékben kristályosodó test. Öt stereoizomerjét

ismerjük. Ezek a balrafordító, jobbrafordító és az előbbiekre szétbontható inaktiv arabit, továbbá az ú. n. *xylit* és *adonit*,* melyek szintén inaktivak, de szét nem bonthatók.

1. Tetraoxy aldehydek vagy aldopentózok.

E csoportba tartozó vegyületek az ötvegyértékű alkoholoknak első oxidációs termékei és szoros kapcsolatban vannak a pentaoxy-aldehydekkel (ú. n. aldohexózokkal), melyek mint később látni fogjuk, a szoros értelemben vett szénhydrátoknak első osztályát alkotják. Az aldopentózok többnyire édes ízű, cukorhoz hasonló testek, de azoktól abban különböznek, hogy élesztőtől nem erjednek. Fontosabbak:

Arabinóz, $CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CHO = C_5H_{10}O_5$. Édes ízű, kristályos test (prizmák), mely élesztőtől nem erjed meg, de a Fehling-oldatot redukálja. Három stereoizomerje van, úgymint jobbrafordító *(d)*, balrafordító *(l)* és inaktiv *(d + l)*. Előállítható az arabgummiból higított kénsavval való főzés útján.

Xylóz (facukor) $C_4H_5(OH)_4.CHO$. Az előbbihez nagyon hasonló és fagummiból (bükkfa) hasonló módon higított kénsavval készül.

Rhamnóz (izodulcit) $CH_3(CHOH)_4CHO$. Az előbbiek homologja, jobbrafordító. A rhamnózzal izomer a *fukóz* $C_6H_{12}O_5$, mely a Fucus-félékből az említett módon készül.

Az aldopentózokból híg HNO_3-val vagy brómvízzel való oxidációkor *tetraoxymonocarbonsavak* képződnek. Így pl. az *l*-arabinózból keletkezik az *l-arabonsav* $CH_2OH.(CHOH)_3.COOH$; a xylózból a *xylonsav* stb., melyekből igen könnyen *lactonok* képződnek. E lactonok redukciókor ismét pentózokká válnak.

XIV. Hatvegyértékű alkoholok (hexitek) és oxidációs származékaik.

Az ide tartozó vegyületek igen közeli viszonyban állanak a cukorfélékhez, nevezetesen az ú. n. glükózokhoz.

* Tavaszi héricsben (Adonis vernalis) található.

Szintén édes ízűek, de lúgos cuprioldatokból (Fehling-oldat) nem redukálnak cuprooxidot és élesztőtől sem erjednek meg. Mérsékelt oxidációkor glükózokká lesznek. A legegyszerűbb hatvegyértékű alkohol vagy hexit a *mannit* $CH_2OH(CHOH)_4CH_2OH = C_6H_8(OH)_6$ mely legegyszerűbben a normális hexánból (C_6H_{14}) vezethető le, ha abban valamennyi szénatomon egy-egy H-atomot OH gyökkel helyettesítünk. Három stereoizomer módosulatban ismeretes, melyek közül a *közönséges* vagy *jobbrafordító (d-mannit)* több növényben, nevezetesen a manna kőrisfában (Fraxinus ornus) található. E növénynek beszárított nedvét *manna* néven mint szelid hashajtót (gyermekeknél) használják. Hazai kőrisfáinkban is van manna, de igen kevés. A mannit rombos prizmákból álló kristályos test és igen édes ízű; oldata borax jelenlétében jobbrafordító. Mérsékelt oxidációkor (HNO_3-val) gyümölcscukorrá (melyet régebben épen ezért mannitóznak is neveztek) alakul át. Mesterségesen gyümölcscukorból nátriumamalgammal való redukció útján készül. Esterei közül az ú. n. *nitromannit* $C_6H_8(NO_3)_6$ ütésre igen hevesen robban.

Az inaktiv manittal azonos a szintézissel előállított *α-acrit*, mely a mannit származékainak szintézisénél kiinduló anyagul szolgál.

A mannittal izomer a *sorbit* és a *dulcit* vagy *melampyrin*. Előbbi a veresberkenyében (Sorbus aucuparia) található s mesterségesen a szőllőcukor redukciója révén készül; utóbbi előfordul a réti és kéküstökű csormolyában (Melampyrum pratense és M. nemorosum), nagyobb mennyiségben pedig a madagascári dulcitmannában. Oldata borax jelenlétében inaktiv.

Hétvegyértékű alkohol: a *perseit v. mannoheptit* $C_7H_9(OH)_7$, mely a Laurus persea magvában és levelében található. Nyolcvegyértékű alk.: *glücooctit* $C_8H_{10}(OH)_8$ és kilenczvegyértékű: a *glücononit* $C_9H_{11}(OH)_9$.

1. Pentaoxy aldehydek és pentaoxy ketonok.

E vegyületek a hatvegyértékű alkoholoknak (hexiteknek) első oxidációs termékei. Ide tartozik az ú. n. szénhydrátoknak régóta ismert első csoportja, melyek

között több fontos cukorféleség van. Szerkezetüket tekintve *aldehydalkoholok* illetve *ketonalkoholoknak* (88. lap), a mennyiben bennük a —CH(OH).CHO, illetve —CO.CH_2(OH) csoport fordul elő, de a pentaoxyaldehydekben és pentaoxyketonokban az aldehyd CHO, illetve keton CO csoport közvetlenül alkoholcsoporthoz [CH(OH), illetve CH_2(OH) csoporthoz] van kapcsolva, míg a 88. lapon említett aldehydalkoholokban (például az *aldol*-ban CH_3CH(OH).CH_2.CHO) a CHO csoport nincs mindig az alkoholcsoport közvetlen szomszédságában, úgy szintén a 88. lapon említett ketonalkoholokban (például *acetopropylalkoholban* CH_3.CO.$(CH_2)_2$.CH_2OH) a CO csoport sem. E vegyületeket általánosan még *hexózok*-nak is nevezik (a bennük lévő hat O-atom után) és két csoportba osztják őket, ú. m. az aldehydcsoportot CHO tartalmazó: *aldohexózok* és a ketoncsoportot CO tartalmazó: *ketohexózokra*. Valamennyi ide tartozó vegyület igen fontos cukorféleség, melyek a növényországban, nevezetesen az érett gyümölcsökben találhatók. Többnyire kristályos, vízben oldható, de alkoholban nehezen oldódó, édes ízű testek. A természetben található hexózok a poláros fény síkját jobbra vagy balra fordítják s közülök legtöbb bizonyos sarjadzó vagy hasadó gombáktól (Schizomyceták), bakteriumoktól vagy bacillusoktól megerjed. Az erjedést a képződő termékek minősége szerint *alkoholos*, *tejsavas*, *vajsavas*, *citromsavas vagy nyálkás erjedésnek* nevezzük; utóbbinál a szőllőcukorból CO_2 fejlődés közben nyálkás, gummiszerű anyag keletkezik. A többi erjedésekről az illető vegyületeknél szóltunk. A hexózok az alkoholok, aldehydek és a ketonok reakcióit mutatják. 1. Bennük az alkoholhydroxyl savmaradékokkal (pl. NO_3) helyettesíthető, amikor esterek; vagy az OH-gyök hidrogénje fémekkel pótolható, amikor az alkoholátoknak megfelelő ú. n. *saccharát*-ok keletkeznek, melyek CO_2-dal könnyen megbonthatók. (Alkohol-reakciók.) 2. Redukciókor (natriumamalgammal) a megfelelő hatvegyértékű alkoholokká alakulnak át; oxidációkor pedig (*Cl*-víztől, *Br*-víztől, vagy Ag_2O-tól) a megfelelő monocarbonsavakká változnak. Könnyen oxidálhatók lévén,

ammoniás $AgNO_3$-oldatból színezüstöt; cuprisók lúgos oldatából (Fehling-féle oldat*) pedig főzéskor narancsvörös csapadék alakjában Cu_2O-t választanak ki. Egy molekula phenylhydrázinnel ($C_6H_5 . NH . NH_2$) *hydrázonná:* $C_6H_{12}O_5(N . NH . C_6H_5)$, két mol. phenylhydrázinnel pedig ú. n. *osázon*-okká (glükosázon: $C_6H_{10}O_4 (N . NH . C_6H_5)_2$ változnak. (Aldehyd- és keton-reakciók.)

a) Aldohexózok vagy aldózok.

Mannóz (mannose) $C_6H_{12}O_6$. A mannit aldehydje. Három stereoizomerjét (*d*-, *l*- és *i*-mannóz) ismerjük, melyek közül a *d-mannóz* élesztőtől legkönnyebben, a *l-mannóz* nehezebben erjed, az *i-mannózból* pedig erjedéskor csak a *d*-mannóz erjed meg, míg az *l*-mannóz visszamarad.

Glükóz. A sorbitnak aldehydje. Szintén háromféle módosulatban ismeretesek. Legfontosabb ezek között a *szőllőcukor* v. *d-glükóz* $CH_2(OH) . (CH . OH)_4 CHO = C_6H_{12}O_6$, melyet jobbrafordító sajátsága miatt *dextróz*nak (dextrose) is neveznek. Előfordul (gyümölcscukor mellett) számos édes gyümölcsben (szőllő), mézben, a cukorbetegek (diabetes mellitus) vizeletében. Kristályos, vízben és alkoholban oldható, édes ízű test. A poláros fény síkját jobbra fordítja s ú. n. birotációt mutat, azaz frissen készült oldata kétszerolyan aktiv, mint az állott oldat; a fordítás nagysága a szoba hőmérsékletén 24 óra mulva, főzéssel néhány perc mulva állandó értékű. A nádcukorból, keményítőből, cellulózból ú. n. hydrolitos bomlás (l. az aethylalkoholnál) folytán képződik. A nádcukor inverziójakor keletkező ú. n. invertcukor nem egyéb, mint a szőllő- és gyümölcscukornak molekuláris keveréke. Rendszerint keményítőből úgy készítik, hogy azt híg kénsavval főzik („keményítő- vagy krumplicukor"). Élesztőtől igen könnyen erjed.

* A Fehling-féle oldat úgy készül, hogy $CuSO_4$-t (34·64 gr.) vízben oldván, hozza Seignette-sót (200 gr.) és 1·12 fajsúlyú NaOH-oldatot (600 cm^3) elegyítünk s az egészet 1 literre higítjuk.

d-galaktóz, $C_6H_{12}O_6$. A tejcukorból képződik hydrolytos bomlás folytán s ugyanabból is készül higított kénsavval való főzéssel. A poláros fény síkját szintén jobbra fordítja és erjeszthető.

b) **Ketohexózok vagy ketózok.**

Fruktóz, $CH_2.OH(CH.OH)_3CO.CH_2OH = C_6H_{12}O_6$, szintén három stereoizomer módosulatban ismeretes. Legfontosabb közöttük a *gyümölcscukor* (*d*-fruktóz), melyet balrafordító sajátsága miatt *levulóz*-nak (laevulose) is neveznek. Igen nehezen kristályosodó test, vízben és alkoholban könnyebben oldódik, mint a szőllőcukor. Előfordul szőllőcukor mellett a legtöbb édes gyümölcsben. Nehezebben erjed, mint a szőllőcukor, ezért az invertcukor erjedésekor az oldatban gyümölcscukor maradhat. Specifikus fordítóképessége nagyobb lévén (balra), mint a szőllőcukoré (jobbra), ezért a jobbrafordító nádcukorból inverzió útján képződő invertcukor a poláros fény síkját mindig balra fordítja. Egyéb sajátságai különben megegyezők a szőllőcukoréval. Inulinból készítik hosszabb ideig tartó főzéssel. A *d-sorbóz* (sorbinóz) $C_6H_{12}O_6$ képződik a *d-sorbit*-ból Bacterium xylinumtól.

A szétbontható inaktiv fruktóz, melyet *α-ákróz*-nak (acrose) is neveznek, a hexózok szintézisénél kiinduló anyagul szolgál.

2. Pentaoxycarbonsavak.

A hatvegyértékű alkoholoknak, illetve a hexózoknak megfelelő egybázisú savak, melyek amazokból további oxidáció folytán (Cl-, Br-vízzel) keletkeznek. Valamennyi ide tartozó savnak stereoizomerjei is vannak.

Mannonsav, $C_5H_6(OH)_5.COOH$. A mannit oxidációja útján készül. Szirupszerű folyadék. *Glükonsav*, $CH_2OH(CHOH)_4.COOH$ képződik nádcukorból, keményítőből stb. oxidáció folytán; szintén szirupszerű. *Galaktonsav*, az előbbivel izomer és a tejcukor, galaktóz, arabgummi oxidációjakor keletkezik. E savaknak megfelelő *lacton*-ok közül többet ismerünk.

3. Tetraoxy-dicarbonsavak.

Az előbbi csoportba tartozó savaknak megfelelő kétbázisú savak, melyek azokból vagy különféle szénhydrátokból oxidációkor (HNO_3-val) keletkeznek.

Mannocukorsav, $COOH.(CHOH)_4.COOH$. Képződik a mannonsavból. Ezzel izomer a *cukorsav*, mely glükonsavból, szőllőcukorból, nádcukorból, némely szénhydrátokból akkor keletkezik, ha azokat HNO_3-val oxidáljuk. Könnyen szétfolyó tömeg, alkoholban könnyen oldódik. A *nyálkasav* az előbbiekkel szintén izomer. Fehér kristályos por, mely hideg vízben és alkoholban csaknem oldhatatlan, és képződik a dulcit, tejcukor, galaktonsav és csaknem valamennyi gummi féleség oxidációjakor. Igen nevezetes sajátsága, hogy könnyen átalakul *furfurán* (l. ott) származékká; így füstölő HCl-tól *dehydronyálkasavvá* (egy furfurándicarbonsav), hevítéskor pedig CO_2 és H_2O képződése közben *pyronyálkasavvá* (egy furfuránmonocarbonsav).

E csoportba tartozó savaknak több sóját, esterét, amidját és egyéb származékait is ismerjük.

XV. Szénhydrátok.

A szénvegyületeknek igen fontos csoportját alkotják az állati, főképen pedig a növényi szervezetben található *cukornemű* testek vagy *szénhydrátok*. Utóbbi elnevezés onnan eredt, hogy e szénből, hidrogénből és oxigénből álló vegyületekben a hidrogén és az oxigén olyan viszonyban van, mint a vízben, más szóval bennük 2 sr. (2 atom) hidrogénre 16 sr. (1 atom) oxigén jut. Ez az elnevezés azonban nem egészen szabatos, mert ismerünk több olyan vegyületet, melyben a H és O mennyisége között az említett viszony van. Ilyen pl. a jól ismert ecetsav $C_2H_4O_2$ is. És viszont ismerünk több olyan vegyületet, melyek a cukornemű vegyületek jellemző sajátságait mutatják, bárha bennük nincs meg az említett viszony. Ilyen pl. a *rhamnóz* $C_6H_{12}O_5$. — Mindazonáltal, mert ezen elnevezést általánosan használják, mi is meg fogjuk tartani.

Ha megfontoljuk azt, hogy valamennyi két és több vegyértékű alkoholból első oxidációs termékként, két atom hidrogénnek vízzé való átalakulása folytán, aldehyd- illetve ketonalkohol * származik, világos, hogy a legegyszerűbb szénhydrátok maguk az aldehyd- és ketonalkoholok lesznek, mivel ezekben a H és O atomok közötti viszony épen olyan lesz, mint a vízben. Pl.

glycol: $C_2H_4(OH)_2 + O = H_2O + C_2H_4O_2$ glycolaldehyd (dióz)**
glycerin: $C_3H_5(OH)_3 + O = H_2O + C_3H_6O_3$ glyceróz (trióz)**
erythrit: $C_4H_6(OH)_4 + O = H_2O + C_4H_8O_4$ erythróz (tetróz)**
arabit: $C_5H_7(OH)_5 + O = H_2O + C_5H_{10}O_5$ arabinóz (pentóz)**
mannit: $C_6H_8(OH)_6 + O = H_2O + C_6H_{12}O_6$ glükóz (hexóz)**

A szénhydrátok csoportjába tartozó vegyületek a gyakorlati élet szempontjából is szerfelett fontosak. A cukor, keményítő: nélkülözhetlen tápszerek; a belőlük készülő alkoholtartalmú folyadékok (bor, sör, pálinka-félék): általánosan használt élvezeti italok; maga az alkohol pedig a gyáriparnak egyik legfontosabb terméke; hasonlóképen a cellulóz is, melyből papír és robbanó anyagok készülnek.

A szénhydrátok közé sorolható triózok (pl. glyceróz), tetrózok (pl. erythróz), pentózok (pl. arabinóz, xylóz) és hexózokról (szőllő- és gyümölcscukor) már szólottunk.

A szénhydrátokat molekulasúlyuk nagysága szerint felosztják: 1. *monózok* v. *monosaccharidokra*, ahova a már említett szőllő- és gyümölcscukor tartoznak; 2. *disaccharidokra* v. *saccharobiózokra*; 3. *trisaccharidokra* v. *saccharotriózokra* és 4. *polysaccharidokra*.

Csaknem valamennyi természetben előforduló szénhydrátnak oldata a poláros fény síkját elfordítja, más szóval optikailag aktiv. Az elfordítás fokával az aktiv szénhydrátok mennyisége, azok oldataiban, erre alkalmas polarimeterrel pontosan megállapítható. Az elfor-

* Aldehydalkohol a glycolokból úgy származik, ha egy primär alkoholcsoport (CH_2OH) aldehydcsoporttá (CHO) és ketonalkohol, ha a secundär alkoholcsoport ($CHOH$) ketoncsoporttá (CO) változik át.

** E neveket az oxigénatomok számából képezték.

dítás foka (specifikus fordítási képesség) azonban nemcsak az oldat hőmérsékétől és koncentrációjától, hanem gyakran az oldatban lévő inaktiv anyagtól is (pl. borax) függ.

1. Disaccharidok vagy saccharobiózok.

E csoportba a tartozó szénhydrátokat, minthogy két molekula glükózból származnak, disaccharidoknak is nevezik. Általános képletük $C_{12}H_{22}O_{11}$. Szerkezetüket tekintve a hexózok aetherszerű anhydridjei. Jellemző reájuk nézve, hogy vízfelvétel ú. n. hydrolitos bomlás, más szóval hydrolizis folytán hexózokra bomlanak szét. Ezt a reakciót savak és különféle alaktalan fermentumok, ú. n. *enzymek* idézik elő. Igy pl. a sósav, kénsav stb., továbbá a nyálban lévő enzym: a *ptyalin*, a hasnyálmirigyben lévő: a *pankreásdiaztáz*, az élesztőben lévő: az *invertin* (invertáz). Igy pl. a jobbrafordító nádcukorból az invertin vagy híg savak hatására hydrolizis folytán balrafordító ú. n. *invertcukor* (szőllő- és gyümölcscukor elegye) képződik:

$$\underset{\text{nádcukor}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{(invertin)}}{H_2O} = \underset{\text{szőllőcukor}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{gyümölcscukor}}{C_6H_{12}O_6}$$

És amint Ostwald megállapította, a reakció gyorsasága függ a sav erősségétől (disociatio fokától).

Nádcukor (saccharóz) $C_{12}H_{22}O_{11}$. A legfontosabb cukorféleség, mely számos növény nedvében: nevezetesen a cukornád (20%) és a cukorrépa nedvében (10—20%), továbbá a cukorcirókban (Sorghum saccharatum) található. Nagy elhajlású prizmákban kristályosodik (kandiscukor), vízben igen könnyen, alkoholban nehezen oldható. Olvadáspontjára (160°) hevítve üvegszerű tömeggé (árpacukor) alakul; 190—200°-on pedig barna színű tömeggé: *karamellé* lesz, melyet italok megfestésére használnak. Savak s bizonyos enzymek invertálják; HNO_3-val főzve cukorsavvá, borkősavvá és oxálsavvá oxidálódik; phenylhydrázinnal *osázonokat* alkot. Oldata a poláros fény síkját jobbra fordítja. Közvetlenül nem erjed, de az élesztőben lévő enzym: az invertáz, igen könnyen átalakítja erjedő invertcukorrá. Nagyban való előállítása a cukornádból

és kontinensünkön kizárólag cukorrépából történik, a XIX. század elejétől fogva. Répából legelőször Marggraf állított elő cukrot 1747. Gyártása úgy történik, hogy a vékony szeletekre vágott cukorrépából u. n. *diffuzőrökben* meleg vízzel kivonják a cukrot s a kapott folyadékot a savak telítése és e fehérjefélék leválasztása végett oltott mésszel elegyítik és CO_2-gázzal telítik (szaturáció). Megszűrés után a híg cukoroldatot előbb alacsony nyomás alatt töményítik, majd vakuum készülékben annyira befőzik, hogy belőle kihűléskor kristályok válnak ki (nyers cukor). E kristályokat centrifugáló készülékben folyékony részétől megszabadítják s a kapott nyers cukor feloldás után csontszénen átszűrik és ismét befőzik. Végül süveg alakú mintába öntik és kihűlés után tiszta tömény cukoroldatot öntenek reá, hogy a festékanyagok utolsó nyomait is eltávolítsák belőle. A nyers cukor kipörgetésénél kapott sűrű folyadék az ú. n. melász, mely a benne lévő sók miatt körülbelül 50% ki nem kristályosítható cukrot tartalmaz. A melászból az ozmozisos és eluciós eljárással, erre berendezett gyárakban tiszta ú. n. ozmozis-cukrot készítenek; de készítenek belőle borszeszt is és a benne lévő sókból kiváltképen K_2CO_3-t. A cukornád feldolgozásánál kapott melászból kitünő rum készül. Saccharátjai közül fontosabbak: a calcium és strontium saccharátok, melyek a cukorgyártásban szerepelnek. A calcium-saccharátok közül legkönnyebben oldható $C_{12}H_{22}O_{11} . CaO$ és legnehezebben a $C_{12}H_{22}O_{11} . 3CaO$ képletű.

Tejcukor (láctóz láctobióz) $C_{12}H_{22}O_{11}$. Rombos prizmákból álló, hideg vízben kissé nehezen oldható, gyengén édes ízű test, mely az emlős állatok tejében található. A vízmentes tejcukor 205°-on bomlás közben megolvad. Oldata a poláris fény síkját jobbra fordítja és a hexózokhoz hasonlóan ammoniás $AgNO_3$-oldatból már hidegen szinezüstöt, lúgos cuprisók oldatából (Fehling-oldat) pedig a forraláskor Cu_2O-ból álló csapadékot választ ki. Higított savakkal főzve galactózra és szőllőcukorra bomlik. Élesztőtől igen nehezen erjed, könnyebben a kumisz- és kefirgombáktól; a

tejsavbacillusok erjedéskor könnyen átalakítják tejsavvá. Salétromsavval oxidálva cukorsav és nyálkasav, brómvíztől pedig *lactobionsav* $C_{12}H_{22}O_{12}$ keletkezik belőle. Úgy állítják elő, hogy a sajt készítésénél kapott folyadékot (savó) befőzik s belőle a tejcukrot kikristályosítják.

Malátacukor (máltóz, máltobióz) $C_{12}H_{22}O_{11}$. Fehér, kemény kristályos tömeg. Oldata a poláros fény síkját jobbra fordítja és a Fehling-oldatot főzéskor redukálja, de redukáló képessége jóval kisebb, mint a szőllőcukoré. Élesztőtől közvetlenül megerjed, de ennek okát abban vélik, hogy az élesztőben invertin mellett, mely a máltózt nem hydrolizálja, egy másik enzym, az ú. n. glükáz is előfordul, mely a máltózt hydrolizis folytán közvetlenül erjedő szőllőcukorra bontja szét. Máltóz képződik a keményítőből a nyálban levő enzym: a ptyalin behatására, továbbá a szétfőzött (elcsirizesített) keményítőből 50—63° között, a csirázó gabonamagvakban (maláta) keletkező enzym: a *diaztáz* hatására, amikor a keményítő (l. ott.) máltózzá és dextrinné alakul át, melyet legegyszerűbben a következő egyenlettel fejezhetünk ki:

$$\underset{\text{keményítő}}{3C_6H_{10}O_5} + \underset{\text{(diasztáz)}}{H_2O} = \underset{\text{máltóz}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{dextrin}}{C_6H_{10}O_5}$$

A máltóznak ennélfogva a szesziparban, sörgyártásban igen fontos szerepe van (l. aethylalkohol).

A máltózzal izomer az *izómáltóz*, mely élesztőtől nem erjed meg, s diaztáztól máltózzá alakul át. E csoportba tartozó és előbbiekkel azonos képletű szénhydrátok még: *mykóz vagy trehalóz*, mely némely gombafélékben (Boletus edulis), az anyarozsban és a keleti trehalában található; a *melibióz*, mely gyümölcscukor mellett képződik a raffinózból, hydrolizis folytán *ágávóz*, mely az Agave amaricanaban és a *lupeóz*, mely a lapinus-magvakban található.

2. Trisaccharidok vagy saccharotriózok.

Raffinóz (melitóz, melitrióz) $C_{18}H_{32}O_{16}$. Tű alakú kristályokból álló test, mely vízben könnyebben, alkoholban pedig nehezebben oldódik, mint a nádcukor.

Oldata a poláros fény síkját nagyobb mértékben elfordítja, mint a nádcukor, ezért „Pluscukor"-nak is nevezik. Nagyobb mennyiségben előfordul az ausztráliai mannában (Eucalyptus-félék), a gyapotmag lisztjében, kisebb mennyiségben a cukorrépában. A cukorgyártásban könnyebben oldhatósága miatt a melászban gyül össze. E csoportba tartozik még a *melicitóz* $C_{18}H_{32}O_{16}$, mely perzsiai mannában és a Pinus larix nedvében található.

3. Polysaccharidok.

E csoportba tartozó szénhydrátoknak legegyszerűbb empirikus képlete $C_6H_{10}O_5$, de molekulasúlyuk nagyságát valószinűleg e képletnek többszöröse fejezi ki. Többnyire amorf testek. Higított savakkal főzve vagy a különféle enzymek behatására hydrolizis folytán bomlást szenvednek, a bomlás végső terméke mindig monosaccharid.

Keményítő (amylum) $(C_6H_{10}O_5)_n$. A különféle növények magvaiban, gumóiban, gyökereiben stb. található. A keményítőszemecskék nagysága (0·002—0·185 mm.) és alakja különböző és az illető növényre nézve gyakran jellemző. Hideg vízben és alkoholban oldhatatlan. A keményítőszemecskék vízzel melegítve már 50°-on megduzzadnak, egyesek szét is repednek s kocsonyaszerű, ragadós anyaggá: keményítőcsirizzé válnak. Főzéskor a keményítő egy része: az ú. n. *granulóz* fel is oldódik, míg másik része: az ú. n. *keményítőcellulóz* egy ideig a folyadékban lebeg. A keményítő oldatból az alkohol, vízben oldható fehér port, ú. n. *oldható keményítőt* választ ki. A keményítőszemecskéket vagy oldatát a jód szép kékszínűre festi s e szín a melegítéskor vagy lúgoktól eltünik, de ismét előáll, ha a folyadékot lehűtjük, illetve a lúgot savakkal kissé túltelítjük. A keményítő 160—200°-ra hevítve dextrinné, míg savakkal főzve pedig szőllőcukorrá alakul át. Újabban Maquéne azt állapította meg, hogy a keményítő két vegyületből, ú. m. amilóz (80%) és amilopektinből (20%) áll. Előbbit a diaztáz teljesen máltózzá alakítja át, utóbbit pedig dextrinekké, a

melyekből aztán állás közben képződő secundär enzymektől szintén máltóz lesz. A keményítő a növény chlorophyll-sejtjeiben képződik a levegő CO_2-jából és a vízből. A magvakban, gumókban, gyökerekben található keményítő is eredetileg a chlorophyll-sejtekben képződik, de itt az enzymek behatására oldható, diffundálható ú. n. vándorló vegyületté (cukorrá) alakul át, mely aztán az illető növényi részekben ismét visszaalakul.

Keményítőféleségek, a keményítővel azonos összetételű: *lichenin*, mely főképen az izlandi mohában (Cetraria islandica); az *inulin*, mely a georgina és csicsóka gumóiban, a cikória gyökerében, számos composita-félében (Inula helenium) található és savakkal való főzéskor gyümölcscukorrá alakul át; továbbá a *glücogén* (májkeményítő), mely az emlős állatok májában fordul elő és higított savakkal főzve szőllőcukorrá, fermentumoktól pedig máltózzá alakul át.

Gummifélék. $(C_6H_{10}O_5)_n$. A növényországban nagyon elterjedt, amorf, áttetsző vegyületek, melyek hideg vízzel ragadós folyadékká válnak s ebből alkohollal kiválaszthatók; íztelenek és szagtalanok. Közülök egyesek vízben oldódnak, mások vízben csak felduzzadnak s szűrőpapiroson keresztül nem szűrhetők; az előbbieket *valódi gummiféléknek*, utóbbiakat *növényi nyálkáknak* is nevezik. Selétromsav nyálkasavvá és oxálsavvá oxidálja őket.

Ilyenek: 1. a *dextrin* vagy *keményítőgummi*. E névvel jelölik az elcsirizesített keményítőnek malátával (diaztázzal) való elcukrosításakor keletkező közbeeső termékeit. Amorf, gummiszerű testek, melyek vízben oldódnak. Oldataik a poláros fény síkját jobbra fordítják (nevét is ettől kapta), de a Fehling-oldatot nem redukálják, közvetlenül nem is erjednek meg az élesztőtől, de diaztáz jelenlétében, előbb glükózzá alakulván át, szintén megerjednek. A cukrosítás folyamata alatt a keményítőből maltóz mellett a dextrineknek három módosulata képződik: *amilodextrin* (jódoldattól kékes ibolyaszínű lesz), *erythrodextrin* (jódtól vöröses színű) s végül *achroodextrin* (jódoldattól

nem változik meg). Nagyban a dextrint úgy készítik, hogy a keményítőt 2%-os HNO_3-val megnedvesítve, a levegőn való kiszárítás után 110°-ra hevítik. HNO_3 nélkül is képződik a keményítőből 160—200° között. (A kenyérhéj ragadóssága is dextrintől ered.) Ragasztó és a gummi pótszeréül használják. 2. *Arabin* vagy *arabgummi*. Vízben könnyen oldódó, amorf átlátszó test. Az arab (senegal) gummi tulajdonképpen az ú. n. arabin- vagy gummisavnak a *K*- és *Ca*-sója s annak oldatából tisztán kapható, ha HCl-al és alkohollal elegyítjük Híg kénsavval főzve főképen galactóz képződik belőle. (A bükkfa gummijából: a fagummiból savakkal hydrolizis folytán ú. n. facukor, xylóz keletkezik.) (l. ott). 3. *Bassorin* és *növényi nyálka*, a traganthgumminak fő alkatrésze.

Ide sorolják az ú. n. *pectinanyagokat* is, melyek némely gyümölcsök nedvében (alma, cseresznye, veres ribizli stb.) találhatók s azok besűrítésekor kocsonyaszerű tömeget alkotnak.

A gummifélékből higított savakkal való főzéskor hydrolizis folytán a pentózokhoz hasonló vegyületek ú. n. *pentozánok* képződnek. Újabb időben a takarmányok elemzéseinél felismerték, hogy részben pentóz az a vegyület, melyet régebben nitrogénmentes extrakt anyagnak tekintettek. A pentozánok bárha a keményítő és cukornál nehezebben értékesülnek az állati szervezetben, mindazonáltal fontos takarmányalkatrészek.

Cellulóz. (farost, lignóz) $(C_{12}H_{20}O_{10})_n$. Főalkatrésze a növényi sejtfalnak s a növények szilárd vázának. A fa, a gyapot, s a növényi anyagokból gyártott papiros és szövetek stb. főképen cellulózból állanak. A tiszta cellulóz fehér, amorf test és legcélszerűbben gyapotból úgy készítik, hogy azt egymásután híg lúggal, azután sósavval, majd vízzel, alkohollal és aetherrel kiextrahálják) (Csaknem egészen tiszta cellulóz az ú. n. svédszűrőpapiros is.) A közönséges oldószerekben (víz, alkohol, aether, híg savak) oldhatatlan, de ammoniás cuprisók oldatában feloldódik és ez oldatból savakkal, alkálisókkal, cukoroldattal

ismét leválasztható. Oldódik tömény H_2SO_4-ban is, s ebből vízzel keményítőhöz hasonló test (amyloid) választható le, mely jódoldattól megkékül. Ez a vegyület képződik a papiros felületén is, ha azt rövid ideig $^1/_2$ térf. vízzel higított kénsavba mártjuk. (Pergament papiros.) Tömény kénsavval készült oldatában vízzel való higítás és huzamos ideig tartó főzés után dextrin, majd szőllőcukor képződik. Hasonló változáson megy keresztül, ha híg kénsav nagyobb nyomáson hat reá, minek folytán fából, a keletkező cukor elerjesztésével, szesz is készíthető.

A cellulózból tömény HNO_3 behatására annak salétromsavas esterei ú. n. *nitrocellulózok* képződnek. Így pl. ha a tiszta gyapotot 3—10 percig 2—3 térf. tömény kénsavval elegyített tömény HNO_3-ba mártjuk s azután vízzel tökéletesen kimossuk, az ú. n. *cellulózhexanitrát* $C_{12}H_{14}O_4(NO_3)_6$ keletkezik, mely alkohol és aether elegyében nem oldódik, de száraz állapotban ütésre igen hevesen robban. Így készül az ú. n. *lőgyapot vagy pyroxilin*, melyből gyutacsokat (kapszli) és robbantószereket gyártanak. Ha pedig a tiszta gyapotot 20 sr. KNO_3 és 30 sr. tömény H_2SO_4 meleg elegyébe hosszabb ideig áztatjuk, a cellulóztetra- és pentanitrát $C_{12}H_{16}O_6(NO_3)_4$ és $C_{12}H_{15}O_5(NO_3)_5$ képződik, melynek alkohol és aether elegyében való oldata *collodium* név alatt szerepel. A collodium-gyapotnak glycerinnitrátban (nitroglycerin) való oldata az ú. n. *robbanó zselatin*, melyet robbantó szerül és a füstnélküli puskapor készítéséhez használnak. A nitrocellulózoknak kámphorral való elegye az ú. n. *celluloid*, szarunemű anyag, melyből gombokat, fésüket, késnyeleket stb. készítenek.

XVI. Ismeretlen szerkezetű állati és növényi anyagok.

Az állatok és növények szervezetében számos olyan vegyület található és életműködésük közben sok olyan anyagot használnak el energiatermelésre, új szervek készítésére, az elhasználtak pótlására és sok

oly anyagot termelnek, melyeknek chemiai szerkezetéről ez idő szerint csak hiányos ismereteink vannak, azoknak chemiai összetételén kivül legfeljebb csak sajátságaikat ismerjük. Ilyenek: a fehérjefélék, enyvképző- és epeanyagok. Ezek között az első helyet foglalják el:

1. Fehérjefélék.

A fehérjefélék, melyeket proteïntesteknek* is neveznek, az állati szervezetnek leglényegesebb alkatrészei és a növényekben, nevezetesen a magvakban, is előfordulnak. — Szénből (50—55%), hidrogénből (6·9—7·3%), nitrogénből (15—19%), oxigénből (19—24%) és kénből (0·3—2·4%) álló vegyületek, de molekulasúlyuk biztosan megállapítva nincsen. Valamennyien optikailag aktivok és oldataik a poláros fény síkját balra fordítják. Többnyire *kolloid*-anyagok, azaz olyanok, melyek az állati hártyákon (vagy a pergamentpapiroson) keresztül alig diffundálnak. Vízben többnyire oldhatlanok, de némelyek oldódnak lúgokban és savakban. — A vízben oldható fehérjék forraláskor megalvadnak s oldataikban savaktól (pl. HNO_3), alkoholtól, csersavtól s az ú. n. nehézfémek sóitól többnyire pölyhös csapadék támad. Bomlási termékeik különbözők; erős sósavval főzve, különösen leucin, asparaginsav, glutáminsav, tyrosin stb. képződik belőlük; lúgokkal melegítve a nitrogén egy része NH_3 alakjában szabaddá válik, de emellett sok esetben amidosavak, CO_2, oxálsav, ecetsav stb. is keletkeznek.

Fontosabb fehérjefélék a következők: *Albuminok.* Vízben, híg savakban, lúgokban, NaCl és $MgSO_4$ híg és telített, semleges kémhatású oldataiban feloldódnak. Melegítéskor normális sók jelenlétében megalvadnak. Ide tartoznak a *szerum-, tojás- és növényalbumin.*

Globulinok. Vízben nem oldódnak, de higított savakban és lúgokban, és NaCl meg $MgSO_4$ híg oldataiban oldhatók. Ezen oldatok a melegítéskor megalvadnak. Ide tartoznak: a *myosin muskulin, fibrinogén* stb.

Sikérglobulinok. A gabona-lisztnek, főképen pedig a kenyérsütésre legalkalmasabb és legáltalánosabban használt búza-

* πρωτευω = első helyet foglalok el.

lisztnek legértékesebb anyaga az ú. n. *sikér*, mely mint puha, nyulós, ragadós anyag marad vissza, ha a búzalisztet kevés vízzel tésztává alakítva, állandó vízsugár alatt ujjaink között folytonosan gyúrjuk. E sikérnek nemcsak a mennyiségétől, de minőségétől (főleg nyulósságától) is függ a liszt *kiadóssága.** A sikérnek alkoholban oldható részét *gliadin*-nak, az alkoholban nem oldható részét pedig *glutenin*-nek nevezik.

Ácidalbuminok vagy *syntoninok* vízben oldhatlanok, de híg sósav vagy szódaoldatban feloldódnak. Képződnek savaknak természetes fehérjefélékre való mélyebb behatásakor. $CaCO_3$-ból nem fejlesztenek CO_2-ot.

Albuminátok. Oldhatósági viszonyaik az előbbiekhez hasonlók, de $CaCO_3$-ból CO_2-t tesznek szabaddá. Képződnek akkor, ha az albumint vagy a globulint maró lúgokkal kezeljük. Savakkal ácidalbuminokká nem alakíthatók át.

Megalvadt (koagulált) albuminanyagok. Vízben, sóoldatokban, híg savakban nem oldódnak. De erősebb savak ácidalbuminokká változtatják át.

Albumózok vagy propeptonok. A fehérjefélékből képződnek a gyomornedvben és a pankreásban (hasnyálmirigy) levő enzymek hatására. Ez alkalommal a fehérjék különféle változásokon mennek keresztül.

Peptonok. Vízben, savakban, lúgokban és a könnyűfémek sóinak oldataiban feloldódnak. Az emésztés folyamata alatt a gyomornedv enzymje: a *pepsin*, a fehérjefféléket előbb ácidalbuminokká, majd propeptonokká s végül peptonokká alakítja át, mely utóbbiak vízben oldhatók, forraláskor nem alvadnak meg s legtöbb reagenssel le sem választhatók.

Proteidok alatt a fehérjéknél összetettebb, a fehérjefféléknek más testekkel való vegyületeit értjük. Ezek között *foszformentes* és *foszfortartalmú* proteidokat különböztetünk meg. Foszformentesek az ú. n. *glycoproteidok*, melyekből savakkal való főzéskor fehérjefélék mellett cukor és egyéb szénhydrátszármazékok is keletkeznek. Ilyenek: az ú. n. *mucinok* és *mucoidok*, továbbá az ú. n. *chondroproteidok*. A *foszformentes proteidok* közé sorolhatjuk a vérnek úgyszólvást legfontosabb alkatrészét képező *hämoglobint* is, melynek bomlási termékei a *globin*-nak nevezett fehérje és egy *vastartalmú festőanyag*. A *hämoglobin*-nak oxigénnel való vegyülete: az *oxyhämoglobin*, mely élénk piros színű és a verőeres (árteriás) vérben található. A tüdőkben lefolyó légcsere alkalmával képződik ez a laza vegyület s oxigénjét el is veszti, mihelyt az oxigént mohón megkötő élő szövetekbe jut, a mikor aztán vivőeres (venozus) vérré válik, melynek színe a sok hämoglobintól sötétpiros színű. A hämoglobin vegyületeket alkot más gázokkal is; így pl. a széndioxiddal (a vivőeres vérben) szénsavhämoglobinná, a

* Így nevezi Kosutány a „Backfähigkeit"-ot, a lisztnek azt a tulajdonságát, hogy bizonyos mennyiségű lisztből súlyra és térfogatra nézve sok és nagy süteményt készíthetünk.

szénoxiddal pedig, mely cseresznyevörös színű, szénoxidhämoglobinná egyesül. A szénoxidhämoglobin az oxyhämoglobinnál jóval állandóbb lévén, a szénoxid az oxigént az oxyhämoglobinból kiűzi. S minthogy a szénoxidhämoglobin oxigénnel nem egyesül, az ilyen vér már nem képes többé kellő mennyiségű oxigént felvenni, az ilyen vér fönnebb említett feladatát a légcsere alkalmával nem végezheti, minek folytán az energiatermelés megcsökken s ennek következménye: a rosszullét, fejfájás, ájulás, valamivel több szénoxidtól pedig a fulladás okozta halál. — A hämoglobinnak oxigén jelenlétében való bomlásakor *hämatin* $C_{32}H_{31}N_4O_3FeOH$ képződik, melynek sósavval való vegyülete az ú. n. *hämin*, mely mikroskopos vörösbarna kristályokból áll s beszáradt vérből készíthető, a minek igen fontos szerepe van bűnesetekben a vér kimutatásánál. *A foszfortartalmú* proteidok közül megemlítjük a *nucleoalbuminokat*, melyek erősen savanyú kémhatásúak s a foszfort valószinűleg metafoszforsav alakjában tartalmazzák; továbbá a *nucleoproteidokat*, melyek fehérjefélék és foszforsav mellett ú. n. *xánthintesteket* is (xánthin, hypoxánthin, guanin stb.) tartalmaznak. Ezeknek gyomornedvvel való emésztésénél visszamaradnak az ú. n. *nucleinek*, melyek az állati és növényi sejtmagvaknak igen fontos alkatrészei. — A nucleoproteidok emésztési maradékát *valódi*, a nucleoalbuminokból kapottakat pedig *pseudo-* v. *paranucleineknek* is szokás nevezni. — A foszfortartalmú proteidokhoz sorolhatjuk a *cazein* v. *sajtanyagot*, mely a tejben oldva van (átlag 3·2%), de belőle savaktól (a tej megalvadásakor, a tejcukorból képződő tejsavtól) vagy a borju és juh oltógyomrában található *oltóanyagtól* (enzym-természetű anyag) kiválik. Az idevonatkozó kisérletekből úgy látszik, hogy az oltóanyag csak akkor választja ki a cazeint, ha elegendő cálcium- illetve magnesiumfoszfát van a tejben, s hogy az oltó hatására a cazein két fehérjére bomlik: oldhatlan *paracazeinre* és oldható *savóproteinre*, mely a sajt készítésekor az ú. n. savóba kerül. A savaktól és az oltóanyagtól kiválasztott casein minősége sem egyforma s igy azok a sajtok, melyek egyik vagy másik eljárással készülnek, szintén különböző minőségűek lesznek. Az oltóanyaggal készültek finomabbak, tartósabbak, mint a savval készültek (pl. a quarg). Caseinhez hasonló: a *legumin* (hüvelyesekben).

2. Enyvképzőanyagok.

Különféle fehérjeszármazékok, melyek a fehérjéktől főleg abban különböznek, hogy a fehérjék oldószerei nem hatnak reájuk és chemiai behatásokkal szemben sokkal ellentállóbbak.

Enyvképzőanyagok. Százalékos összetételük a fehérjefélékével közel megegyező, de kéntartalmuk csekélyebb. Fő alkatrésze a kötőszövet rostjainak, a csontok és porcok szerves részeinek. Vízzel sokáig főzve *enyvvé* (*glutin*, *zselatin*) változnak, mely forró vízben ragadós folyadékká oldódik, de kihülés-

kor kocsonyává keményedik; tömény ecetsavval vagy kevés salétromsavval főzve azonban folyékonyan marad kihülés után is (folyékony enyv). Az enyvképző anyagoknak bomlási termékei (glycocoll v. enyvcukor, leucin, alanin, asparaginsav stb.) a fehérjefélék bomlási termékeihez hasonlók, de bomlásukkor *tyrosin* nem képződik.

Kerátin anyagok. Általában véve több ként tartalmaznak, mint a fehérjefélék; bomlási termékeik között nagyobb mennyiségben képződik tyrosin, mint a fehérjékből. A haj, szőr, köröm, pata stb. főleg keratinból áll.

E csoportba sorolhatók még a nyirokmirigyekben található *retikulin*, a spongyában előforduló *spongin*, továbbá a *fibroin*, mely főalkatrésze a selyemnek és vízzel nagyobb nyomás alatt főzve, vízben oldható ú. n. *selyemenyvvé* változik.

3. Epeanyagok.

A máj váladékában, az epében, mely az állati szervezetben a zsírok felszívódását lényegesen elömozdítja, különféle savaknak (glycocholsav, taurocholsav) nátriumsói, továbbá lecithin, cholesterin és néhány epefestőanyag található.

A *glycocholsav*, $C_{24}H_{39}O_4 . NH . CH_2 . COOH$, az amidoecetsav v. glycocolnak olyan származéka, melyben az NH_2 gyök egyik hidrogénje a *cholálsav* $C_{24}H_{40}O_5$ savgyökével van helyettesítve; ezért KOH-dal főzve említett komponenseire bomlik. A *taurocholsav* $C_{24}H_{39}O_4 . NH(CH_2)_2SO_3H$ pedig a taurinnak (amidoisaethionsav, l. ott.) az előbbihez hasonló szerkezetű cholsav- származéka; vízzel főzve ez is komponenseire bomlik. A *cholesterin* $C_{27}H_{45} . OH$, egyvegyértékű alkohol, mely az epén kívül a vérben, agyban, tojássárgájában, gyapjúzsírban található. Kristályos test, op. = 145°. Ezen alkoholnak a magasabb zsírsavakkal való estere: a *lanolin* v. *gyapjúzsír*, melyet kiváltképen kenőcsök készítésére használnak. Cholesterinhez hasonló anyagok a növényekben is találhatók, így a magvakban az ú. n. *phytosterin*. Az epe festőanyagai közül a vörösbarna színű epében (kiváltképen az ökör epekövében) leginkább az ú. n. *bilirubin*, a zöldes színű epében pedig az ú. n. *biliverdin* fordul elő. Utóbbi képződik a bilirubinból, ha annak NaOH-dal készült oldatát levegővel összerázzuk vagy főzzük.

Kell!

Második rész: Ciklusos (zárt láncú) vegyületek.

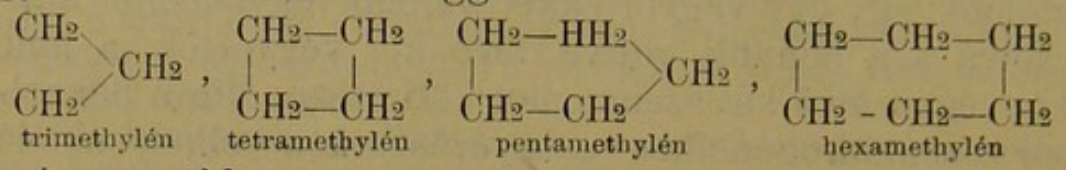
E munkának első részében említettük, hogy a szénnek alapvegyületei: a szénhidrogének, lehetnek nyilt láncúak és ciklusosak, vagy zárt láncúak. Az álifás (zsírnemű) szénhidrogének legnagyobb része nyilt

láncú, melyekből, mint az első részben láttuk, igen fontos vegyületek származnak. — A ciklusos szénhidrogénekben, mint az idézett helyen említettük, a szénatomok között a kapcsolódás egyszerű és kettős is lehet. Az ú. n. *polymethylének* zárt láncában, a szénatomok egy-egy vegyértékkel vannak egymáshoz kapcsolva s a bennük rejtve lévő két vegyérték, a lánc két végén lévő két szénatomot köti össze. Míg a benzolsor szénhidrogéneiben a gyűrűszerűen elhelyezkedő szénatomok között már kettős kapcsolódás is van. A ciklusos szénhidrogének ennélfogva éppen úgy, miként az olefin-sor szénhidrogénei, telítetlenek, de bizonyos körülmények között telítettekké változhatnak anélkül, hogy a zárt lánc megszakadna; ha ugyanis annyi hidrogénatommal egyesülnek, mint a hány vegyérték fölszabadul, mikor a kettős kapcsolódás egyszerű kapcsolódásá változik. Így pl. a benzolból C_6H_6 hat atom hidrogénnel való egyesülés folytán, a *hexahydrobenzol* C_6H_{12} származik anélkül, hogy a gyűrűszerű kapcsolódás valahol megszakadna. Az ilyen szénhidrogéneket, melyek a ciklusos szénhidrogénekből páros számú hidregénatommal való egyesülés folytán keletkeznek, miáltal hidrogéntartalomban gazdagabb szénhidrogén létesül: *hydrociklusos* szénhidrogéneknek is szokás nevezni. Ilyen hydrociklusos szénhidrogén tehát a hexahydrobenzol.

A ciklusos szénhidrogénekben a zárt láncot alkothatják csupán szénatomok vagy a szénen kivül még egy vagy több, többvegyértékű atom (O,S,N) is. Az előbbieket, mivel a zárt láncban egymás között egyenlő minőségű tagok (csak C-atomok) vannak *izociklusos*, az utóbbiakat pedig a „más" görög neve után, *heterociklusos* szénhidrogéneknek nevezzük. Izociklusos szénhidrogén tehát a *benzol* C_6H_6 és heterociklusos szénhidrogén pl. a *pyridin* C_5H_5N, mely a benzolból (15. l.) úgy származik, hogy abban egy CH gyök helyét *N* foglalja le. Ezen az alapon a szénhidrogének származékainak: a szénvegyületeknek második osztályát alkotják az izociklusos, a harmadikat pedig a heterociklusos vegyületek.

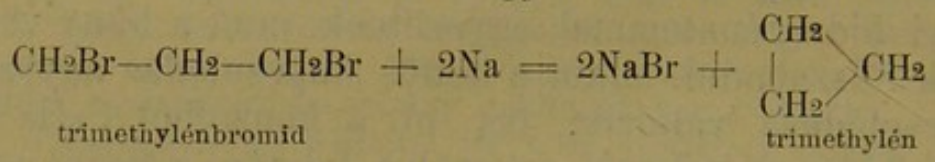
I. Polymethylének és származékaik.

E csoportba tartozó ciklusos szénhidrogének általános képlete, mint említettük, szintén C_nH_{2n} lévén, izomerek a nyilt láncú olefinekkel. Nevük a methylén-gyök CH_2 számától függően:



s így tovább.

Ezek közül példa kedvéért megemlítjük a *trimethylént*, mely könnyen megsüríthető gáz és képződik a propán dibróm (1,3)-származékának, a trimethylénbromidnak és nátriumnak egymásra hatásakor:



Az ide tartozó ciklusos szénhidrogénekben a hidrogénatomok különféle gyökökkel ép úgy helyettesíthetők, mint az álifás szénhidrogénekben. Ezek közül ismerünk nehány halogénszármazékot, alkoholt, aldehydet, ketont, savat (oxy- és ketonsavat) és e savaknak egy pár esterét is.

II. Benzolszármazékok vagy áromás vegyületek.*

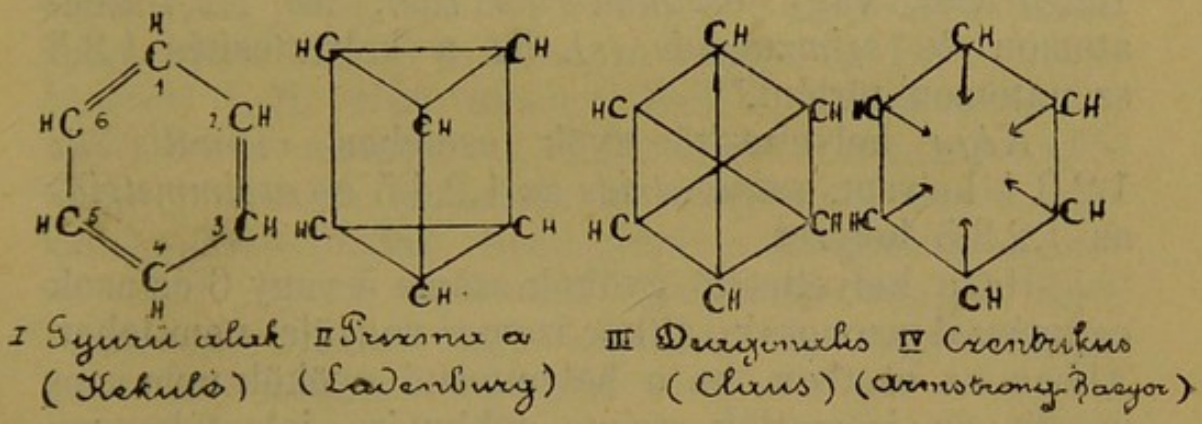
Nagy és fontos csoportja a szénvegyületeknek, amelyek valamennyien a *benzolból* C_6H_6 származnak, ha abban a hidrogénatomokat egyszerű vagy összetett gyökökkel helyettesítjük; más szóval: az áromás vegyületek ép úgy felépíthetők a benzolból, mint az álifás vegyületek a methánból. Az idetartozó ismeretes vegyületek száma már eddig is több ezer, azoké

* Ez elnevezés régibb keletű és onnan eredt, hogy e csoportba tartozó vegyületek nagy része véletlenül kellemes szagú volt. Az áromás elnevezés azonban idővel annyira megszokottá vált, hogy még manapság is igen gyakran használják, noha egyrészük egészen szagtalan és van közöttük kellemetlen szagú is.

pedig, melyek előreláthatólag még előállíthatók, majdnem határtalan.

Az áromás vegyületek alapszénhidrogénjének, a benzolnak, C_6H_6 szerkezetére vonatkozólag különféle hipothéziseket állítottak fel, melyek mind megegyeznek abban, hogy az ú. n. *benzolcsoport* C_6 szerkezete szimmetriás, azaz benne minden szabad vegyérték egyenlő értékű. A benzolban tehát mindegyik szénatom egy hidrogénatomot kapcsol le, ennek folytán, ha bármelyik szénatomon is helyettesítünk hidrogént egyszerű vagy összetett gyökkel, mindig ugyanazt a vegyületet kell kapnunk, más szóval: ha a helyettesítő gyök csak *egy*, izoméria nem lehetséges.

E hipothézisek közül a legelső s úgyszólvást a legáltalánosabb a *Kekulé*-től 1865-ben felállított *benzoltheoria*, mely szerint a benzolban a gyűrűszerűen elhelyezkedő szénatomok váltogatva egy és két vegyértékkel kapcsolódnak egymáshoz. (I. séma.)



A Ladenburg-féle prizma alakú képlet (II. séma) a C-atomokat egy szabályos hasáb csúcsaiban képzeli. A Claus-féle diagonális alakban (III. séma) a C-atomoknak fennmaradó 1—1 vegyértéke a középpontban egymást köti le, míg az Armstrong-Bayer-féle centrikus alakban (IV. séma) e fennmaradó 1—1 vegyérték a gyűrű középpontjához van irányítva, ahol egymást egyensúlyban tartják.

Ha a benzolban a helyettesítő gyök csak *egy*, mint említettük, izoméria nem lehetséges, de ha a helyettesítő gyök *kettő*, *három* vagy *négy*, akkor már a helyettesítő gyökök viszonyos helyzetétől függően 3—3

stereoizomeria lehetséges. E helyzeti viszonyok feltüntetése végett a szénatomokat számokkal szokás megjelölni.

Ha a helyettesítő gyök *kettő*, akkor az izomeria eseteit *ortho*, *meta* és *para* szókkal vagy 1,2-vel, 1,3-mal illetve 1,4-gyel szokás megjelölni. *Orthoszármazék* (*o* vagy 1,2) tehát az olyan, melyben a helyettesítő gyökök egymás mellett vannak; *metaszármazék* (*m* vagy 1,3), ha közöttük *egy* hidrogénatom és *paraszármazék* (*p* vagy 1,4), ha közöttük *két* hidrogén atom nincs helyettesítve.* Pl.

o-dichlórbenzol	$C_6H_4Cl_2(1,2)$,	*o*-dioxybenzol	$C_6H_4(OH)_2(1,2)$
m-dichlórbenzol	$C_6H_4Cl_2(1,3)$,	*m*-dioxybenzol	$C_6H_4(OH)_2(1,3)$
p-dichlórbenzol	$C_6H_4Cl_2(1,4)$,	*p*-dioxybenzol	$C_6H_4(OH)_2(1,4)$

Ha a helyettesítő gyök *három*, akkor ezek viszonyos helyzete lehet *vicinális* (szomszédos), ha a helyettesítés egymás mellett lévő három szénatomon (*v* vagy 1,2,3) van, vagy *aszimmetriás (as)*, ha 1,2,4-szénatomon és *szimmetriás (s)*, ha a helyettesítés 1,3,5 szénatomon történt.**

Négy helyettesítő gyök esetében *vicinális* az 1,2,3,4 helyzet, *szimmetriás* az 1,2,4,5 és *aszimmetriás* az 1,2,3,5 helyzet.

Ha a helyettesítő gyökök száma 5 vagy 6 és azok egymással azonosak, akkor izomer vegyület nem lehet. Abban az esetben, ha a helyettesítő gyökök nem azonosak, az izomeriák száma többnyire jelentékenyen emelkedik. A mondottak után önként érthető, hogy *két* gyökkel való helyettesítéskor akár azonosak azok, akár különbözők, mindig csak három izomer vegyület származhat (ortho, meta és para), de ha *három* a helyet-

* Háromnál több izomeria már nem lehetséges, mert a rajzban az I. sémán láthatjuk, hogy pl. 1,5-nek (vagy 2,4-nek, vagy 3,5-nek, vagy 4,6-nak) a helyzete ugyanaz, mint 1,3-é; 1,4-nek a helyzete pedig ugyanaz, mint 2,5-nek, (vagy 3,6-nak). Az ortho-, meta- és para-vegyületeket röviden *o*, *m* és *p*-vel is szokás jelölni.

** A vicinális származékokat röviden *v*-vel, az aszimmetriásokat *as*-vel és a szimmetriásokat *s*-el jelölik.

tesítő gyök s ezek közül kettő azonos, a 3-ik azonban különböző, akkor már az izomeriák száma *hat* lehet.*

A benzol származékait rendkivül nagy számuk miatt, e munka szűkre szabott keretében részletesen nem tárgyalhatjuk, minek folytán csak is a főbb vegyületcsoportok jellemzésére és e csoportokba tartozó fontosabb tagok jellemző sajátságainak felsorolására szorítkozhatunk.

1. A benzol és homologjai.

Benzol, C_6H_6. Képződik a kőszén száraz desztillációjakor (világítógáz gyártásánál), ezért a kőszén-kátrányban mindig előfordul. Faraday fedezte fel az olajból készült komprimált világítógázban (1825), Mitscherlich állította elő legelőször a benzoésavból (1834) ésHofmann mutatta ki a kőszénkátrányban. Színtelen, könnyen mozgó, aetheres szagú folyadék; fs. = 0·899, fp. = 80·4°. Alkohol és aetherrel elegyíthető; oldja a zsírokat, gyantákat, ként, jódot, foszfort s különféle szénvegyületeket. Meggyújtva világító és kormozó lánggal ég. HNO_3 *nitrobenzollá* $C_6H_5 . NO_2$, tömény H_2SO_4 *benzolsulfosavvá,* $C_6H_5 . SO_3H$ alakítja át, HJ pedig *hexahydrobenzollá* C_6H_{12} redukálja. Képződik az acetylénből annak polimerizálódása folytán. Rendszerint a kőszénkátránynak 60—200° között átpárolgó részletéből kapják. Egészen tiszta benzolt úgy készíthetünk, hogy benzoésavat égetettmésszel hevítünk:

$$\text{(benzoésav) } C_6H_5 . COOH + CaO = CaCO_3 + C_6H_6 \text{ (benzol)}$$

A benzol homologjai úgy származnak, hogy a benzolban lévő hidrogénatomokat szénhidrogén (alkyl) gyökkel helyettesítjük. Ezeknek általános képlete $\frac{R}{C}{}^x(C_nH_m)_x$. E képletben és az ezutániakban $\frac{R}{C}$ olyan „benzolmagot" jelent, melyből x-számú hidrogénatom hiányzik, az n és m pedig az x-vegyértékű alkylgyökben a C- illetve a H-atomok számát jelenti.

A mondottak szerint, ha a helyettesítő alkyl-

* Az azonos gyököket R-rel, a különbözőt X sel jelölve az emlitett 6 izomeriát az I. séma megfelelő változataiban könnyű lesz feltüntetni.

gyök csak *egy*, izomeria nem lehetséges. De ha a benzolban két H-atomot helyettesítünk valamely alkylgyökkel (pl. CH_3,C_2H_5,C_3H_7 stb.-vel), ezeknek helyzetétől függően, a származó homologtag *ortho*, *meta* vagy *para* lehet. Néhány fontosabb alkylbenzolt (benzolszénhidrogént) a következő táblázatban foglaljuk össze:

Toluol vagy methylbenzol	$C_6H_5(CH_3)$	fp. = 110·3°
o-Xylol v. o-dimethylbenzol	$C_6H_4(CH_3)_2)1,2)$	fp. = 142°
m-Xylol v. m-dimethylbenzol	$C_6H_4(CH_3)_2(1,3)$	fp. = 139°
p-Xylol v. p-dimethylbenzol	$C_6H_4(CH_3)_2(1,4)$	fp. = 138°
v-Trimethylbenzol	$C_6H_3(CH_3)_3(1,2,3)$	fp. = 175°
as-Trimethylbenzol v. pseüdocumol	$C_6H_3(CH_3)_3(1,2,4)$	fp. = 170°
s-Trimethylbenzol v. mesitylén	$C_6H_3(CH_3)_3(1,3,5)$	fp. = 164·5°
s-Tetramethylbenzol v. durol	$C_6H_2(CH_3)_4(1,2,4,5)$	fp. = 190°
Aethylbenzol	$C_6H_5(C_2H_5)$	fp. = 134°
o-Methylaethylbenzol	$C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)(1,2)$	fp. = 159°
Propylbenzol	$C_6H_5(CH_2 . CH_2 . CH_3)$	fp. = 158·5°
Izopropylbenzol v. cumol	$C_6H_5[CH . (CH_3)_2]$	fp. = 153°
Methylizopropylbenzol v. cymol	$C_6H_4(CH_3)[CH(CH_3)_2](1,4)$	175°

A benzolszénhidrogének többnyire folyadékok; a durol szilárd. Sajátságos, de nem kellemetlen szaguk van és vízben oldhatlanok. Fontosabb chemiai sajátságaikról származékaiknál szólunk. E szénhidrogének közül a *toluol* a tolubalzsam száraz desztillációjakor képződik, a *cymol* a római köménymag (Cuminum Cymonum olajában fordul elő; de valamennyien feltalálhatók a kőszénkátrányban.

A kőszénkátrány. A világítógázgyártásnak egyik melléktermékе: a kőszénkátrány, a chemiai iparnak egyik legbecsesebb nyersanyaga, mivel benne az álifás szénhidrogéneken kivül nem csak az említett benzolszénhidrogének, hanem a magasabb ú. n. kondenzált áromás szénhidrogének (naphtalin, anthracén, phenanthrén stb.), továbbá thiophén, phenolok, ú. n. pyridinbázisok és egyéb más szénvegyületek is előfordulnak, melyek maguk is, de kiváltképen a belőlük készített ipari cikkek (különböző színű festékek, gyógyszerek, illatszerek stb.) igen értékes anyagok.

A kőszénkátrányból frakcionált desztillációkor rendszerint négyféle párlatot kapnak, ú. m.:

1. *Könnyű olaj* (3—5%) a víznél könnyebb s kb. 150°-on forr, ebben vannak a benzolszénhidrogé-

nek is. 2. *Középolaj* (8—10%) kb. egyenlő fajsúlyú a vízzel és 150—210° között forr. 3. *Nehézolaj* (8—10%), fajsúlya a vizénél nagyobb és fp. = 210—270°. 4. *Zöld olaj* vagy *anthracénolaj* (16—20%), fp. = 270—400°. A destilláció maradéka: az ú. n. kátrányszurok.

2. Benzolszénhidrogének halogénszármazékai. $\frac{R}{D}{}^{x}R_{x}$.*

A benzolban és benzolszénhidrogénekben a *H*-atomok, mint az álifás szénhidrogénekben, halogéngyökökkel helyettesíthetők és pedig alacsony hőmérséken rendszerint a benzolmag H-eit, magasabb hőfokon pedig az oldallánc (CH_3,C_2H_5 stb.) H-atomjait helyettesíti a *Cl* vagy a *Br*. A benzol monohalogén származékának izomerje nincsen, de a benzolnak homologjából pl. a *toluol* vagy *methylbenzolból* $C_5H_6(CH_3)$, attól függően, hogy alacsony vagy magasabb hőmérséken vezetjük bele a chlórgázt, a benzolmag illetve az oldallánc H-atomját helyettesíti a chlór s ennek folytán:

monochlórtoluol $C_6H_4Cl(CH_3)$ illetve *benzylchlorid* $C_6H_5(CH_2Cl)$ keletkezik, melyek csak izomerek, chemiai reakciókban tehát egymástól eltérően viselkednek; így a benzylchloridból vízzel való főzéskor benzylalkohol képződik, míg a monochlórtoluol víztől nem változik meg. A benzolnak három dihalogénszármazéka lehetséges s ezek ismeretesek is: az *o-dichlórbenzol* $C_6H_4Cl_2$ fp. = 179°, a *m-dichlórbenzol* fp. = 172° és a *p-dichlórbenzol*, szilárd, op. = 53°.

A toluolnak monochlórszármazéka ($C_6H_4Cl(CH_3)$ ismét lehet *ortho* (1,2), *meta* (1,3) és *para* (1,4) chlórtoluol, melyekben a CH_3-gyök helyzete ugyanaz, csak a chlóratomé van ortho (2), meta (3) vagy para (4) helyzetben; amit könnyen megérthetünk, ha e helyettesítéseket az I. sémában végrehajtjuk. (141. lap.)

A *dichlórtoluolnál* már 6 izomeria lehetséges. Ezeket tényleg elő is állították; bennük a CH_3 gyök helyzete mindig ugyanaz (1), csak a chlóratomok

* Ez általános képletben *R* halogén elemet jelent.

viszonylagos helyzete más és más, amit következőkép jelezhetünk: 1,2,3. 1,2,4. 1,2,5. 1,2,6. 1,3,4 és 1,3,5.*

E dichlórtoluolokkal izomer az a dichlórszármazék, mely akkor keletkezik, ha a toluol oldalláncában (CH_3-gyökben) helyettesítünk két H-atomot két Cl-atommal: ez az ú. n. *benzálchlorid* $C_6H_5(CHCl_2)$.

Könnyen belátható, hogy az izomeriák száma a benzol magasabb homologjaiban (xylol, mesitylén stb.) még inkább szaporodni fog; kiváltképen pedig akkor, ha a helyettesítő halogénatomok száma a benzolmagban nem kettő, hanem 3 vagy 4; melyek ismét, mint már említettük, *vicinálisak, aszimmetriások* és *szimmetriások* lehetnek. De mert nemcsak a benzolmag H-atomjai, hanem az oldalláncok CH_3-gyökeiben lévő H-atomok is helyettesíthetők halogénekkel, az izomeriákat ez is még nagyobb mértékben fogja szaporítani.

A halogénszármazékok szokásos elnevezéséről itt csak annyit jegyzünk meg, hogy a homolog tagok neve halogénszármazékaikban is változatlanul megmarad, ha az oldalláncban semmi változás sem történt:

$C_6H_4Cl(CH_3)$ = *chlórtoluol*, $C_6H_3Cl_2(CH_3)$ = *dichlórtoluol*
$C_6H_3Cl(CH_3)_2$ = *chlórxylol*, $C_6H_2Cl_2(CH_3)_2$ = *dichlórxylol*

mert az oldallánc [a CH_3 illetve a $(CH_3)_2$] változatlanul maradt. Ellenben megváltozik a név, ha a helyettesítés az oldalláncban történik. Pl. $C_6H_5(CH_2Cl)$ már nem chlórtoluol, noha azzal izomer, hanem ez esetben *benzylchlorid*.

3. Benzolszénhidrogének nitrogéntartalmú származékai.

A benzolnak és homologjainak nitrogéntartalmú származékai, kiváltképen az amido- és az ú. n. diázo- és ázovegyületek fontosak, különösen azért, mert belőlük igen szép színű festékek és hatásos gyógy-

* A helyettesitő két Cl-atom viszonylagos helyzetétől függő különbségek ki fognak tünni, ha 6 sémát (l. I. séma) rajzolunk és a H-atom helyébe az 1-gyel jelölt szénatomon mindig CH_3-gyököt, a fennebbi számokkal jelölt H-atomok helyébe pedig 1—1 Cl-atomot teszünk.

szerek készülnek. Különböző csoportba sorolják őket a hidrogént helyettesítő atomcsoport szerkezete szerint. E vegyületcsoportok közül a fontosabbakat ismertetjük.

a) Nitroszármazékok. $\underset{\cup}{R}^{x}(NO_2)_x$.

A benzolban és a benzolszénhidrogénekben a hidrogént az egyvegyértékű nitrocsoport NO_2 helyettesítheti. A helyettesítés rendszerint a benzolmagban történik s akkor képződnek, ha a benzolt vagy homologjait tömény salétromsavval vagy tömény salétromsav és kénsavval elegyítjük, vagy ezekkel melegítjük. A nitrogyök számától és helyzetétől függően lehetnek *mono-*, *di- és trinitroszármazékok*, illetve *ortho-*, *meta-* és *para-*, továbbá *vicinális*, *aszimmetriás* és *szimmetriás* nitrovegyületek. Pl.:

$C_6H_6 + HO . NO_2 = H_2O + C_6H_5 . NO_2$ (nitrobenzol)

$C_6H_5(CH_3) + HO . NO_2 = H_2O + C_6H_4 . NO_2(CH_3)$ (nitrotoluol, lehet *o*, *m*, *p*)

$C_6H_6 + 2HO . NO_2 = 2H_2O + C_6H_4(NO_2)_2$ (dinitrobenzol, lehet *o*, *m* és *p*)

$C_6H_5(CH_3) + 2HO . NO_2 = 2H_2O + C_6H_3(NO_2)_2(CH_3)$ (dinitrotoluol)

Utóbbinál már 6 izomoria lehetséges, amint ezt a dichlórtoluolnál kifejtettük.

A nitrovegyületek vízben kevéssé, de alkoholban, aetherben könnyen oldhatók. Igen fontos és jellemző chemiai sajátságuk, hogy redukciókor a megfelelő amidovegyületekké alakulnak át (l. ott). Fontosabbak:

Nitrobenzol (*mirbánolaj*) $C_6H_5NO_2$, melyet Mitscherlich fedezett fel 1834-ben. Sárgás színű, erős fénytörésű, édes ízű és keserű mandolaszagú folyadék; fp. = 209°. Gőze mérges. Chemiai célokra és kellemes szaga miatt szappanok és egyéb készítmények szagosítására használják.

Nitrotoluolok. Az *o-nitrotoluol* $C_6H_4(NO_2)(CH_3)$ (1,2), fp. = 218°, op. = 10·5°; *m-nitrotoluol* (1,3), op. = 16°, fp. = 230; 230; *p-nitrotoluol* (1,4), op. = 54°, fp. = 230.

Nitrososzármazékok, melyekben az egyvegyértékű nitrosogyök NO fordul elő. Ilyen pl. a *nitrosobensol* $C_6H_5 . NO$, op. = 68°.

b) Amidoszármazékok (aminek). $B^x(NH_2)_x$.

E fontos vegyületek úgy származnak a benzolból és homologjaiból, ha azokban a hidrogént az egyvegyértékű amidogyök NH_2 helyettesíti, s rendszerint a megfelelő nitrovegyületek redukciójakor, a keletkező hidrogén (zink és sósavból) behatására képződnek. Pl.:

$$\underset{\text{nitrobenzol}}{C_6H_5NO_2} + 3H_2 = 2H_2O + \underset{\text{anilin v. amidobenzol}}{C_6H_5 . NH_2}$$

$$\underset{\text{nitrotoluol}}{C_6H_4 . NO_2(CH_3)} + 3H_2 = 2H_2O + \underset{\text{toluidin v. amidotoluol, lehet } o, m, p}{C_6H_4 . NH_2(CH_3)}$$

$$\underset{\text{dinitrobenzol}}{C_6H_4(NO_2)_2} + 6H_2 = 4H_2O + \underset{\text{diamidobenzol, lehet } o, m, p}{C_6H_4(NH_2)_2}$$

$$\underset{\text{dinitrotoluol}}{C_6H_3(NO_2)_2(CH_3)} + 6H_2 = 4H_2O + \underset{\text{diamidotoluol}}{C_6H_3(NH_2)_2(CH_3)}$$

Utóbbinak mind a hat izomerje elő van állítva, melyeknek szerkezetét a dichlórtoluoloknál említett módon megszerkeszthetjük.

A monoamidok az alkylaminekhez hasonló vegyületek, de azoknál gyengébb bázisok. A diaminek már erősebb bázisok s ezért savakkal többnyire jól kristályosodó sókat alkotnak.

Anilin (amidobenzol, phenylamin) $C_6H_5NH_2$. Unverdorben fedezte fel 1826-ban. Színtelen, gyengén áromás szagú, olajszerű folyadék; fp. = 184°. A levegőn lassanként megbarnul és végül meggyantásodik. Nitrobenzolból úgy gyártják, hogy azt vassal és sósavval redukálják. Belőle különféle festékeket (fuxin, anilinfekete stb.), gyógyszereket (antifebrin, antipyrin stb.) készítenek. Sói közül megemlítjük a *sósavasanilint* $C_6H_5NH_2 . HCl$.

Toluidinek (amidotoluolok) $C_6H_4NH_2(CH_3)$. (1,2, 1,3, és 1,4). Izomerek a *benzylaminnal* $C_6H_5CH_2 . NH_2$ (mely a toluolból a CH_3-gyök hidrogénjének NH_2-gyökkel való helyettesítése révén származik) és a *methylanilinnal* $C_6H_5NH(CH_3)$, (mely akkor képződik, ha az anilin NH_2 gyökében egy hidrogénatomot CH_3-gyökkel helyettesítünk).

A toluidinek a megfelelő *o*-, *m*-, és *paranitrotoluolok* redukciója útján készülnek. Hasonló célokra használják, mint az anilint.

Az ú. n. *phenylalkylamineket* legegyszerűbben, mint az amineket (47. lap), az NH_3-ból vezethetjük le, ha abban a H-atomokat alkyl- és phenylgyökökkel (C_6H_5) helyettesítjük. Az imént említett methylanilin, tehát egy secundär amin; a *dimethylanilin* $C_6H_5N(CH_3)_2$ pedig tertiär amin. Secundär amin a *diphenylamin* is $NH(C_6H_5)_2$, mely kellemes szagú kristályos test, op. = 54°, fp. = 310°. Vízben csaknem oldhatatlan. Gyenge bázis, sóit már a víz is megbontja. Tömény kénsavban való oldata a HNO_3 nyomaitól is kék színű lesz. Kémszerül és festékek készítésére használják.

Az ú. n. *anilidek* az analinból úgy vezethetők le, ha abban az NH_2-gyök hidrogénjeit zsírsavgyökökkel helyettesítjük. Ilyen pl. az *acetanilid vagy antifebrin* $C_6H_5NH(C_2H_3O)$. Kristályos test (op. = 112°), mely akkor képződik, ha anilint jégecettel főzünk. Gyógyszerül használják.

A szénsav anilinszármazéka: a *phenylureum* $NH_2CONH.C_6H_5$, mely a *phenylizocyánátból* v. *carbanilból* $C_6H_5N = CO$, hasonló módon készül NH_3-val, mint az ureum. A carbanilnak megfelelő thiovegyület a *sulfcarbanil* vagy *phenylmustárolaj* $C_6H_5N = CS$, mely színtelen, mustárolajszagú folyadék.

Az anilinben a benzolmag hidrogénje negativ gyökökkel, pl. Cl, NO_2 helyettesíthető, melyek lehetnek *o,m* és *p* származékok. Ilyen pl. a *chlóranilin* $Cl.C_6H_4.NH_2$ és a *nitranilin* $NO_2.C_6H_4.NH_2$.

A *diamidobenzolok* közül megemlítjük a következőt: *diamidobenzol* v. *phenyléndiamin* $C_6H_4(NH_2)_2$, mely *o,m* és *p* lehet s ezek a megfelelő dinitrobenzolokból képződnek redukció útján. Festékek készítésére használják.

c) Diázoszármazékok.

Az ide tartozó vegyületekre jellemző a kétvegyértékű —N=N—, (N_2=) gyök, melyben az egyik vegyértéket benzolmaradék (C_6H_5), másik vegyértéket pedig más egyvegyértékű gyök (többnyire savcsoport) kapcsolja le. E vegyületeket Griess fedezte fel a mult század közepe táján. Maga a *diázobenzol* $C_6H_5N_2.OH$ nem ismeretes, sói azonban többnyire jól kristályosodó vegyületek s az amidovegyületekből salétromossav behatására képződnek:

$$\underset{\text{salétromsavas-anilin}}{C_6H_5NH_2.HNO_3} + HNO_2 = 2H_2O + \underset{\text{salétromsavas-diázobenzol}}{C_6H_5N_2.NO_3}$$

Sói többnyire színtelen, kristályos testek; vízben könnyen, de alkoholban nehezen oldhatók s a levegőn megbarnulnak. Hevítéskor vagy erős ütéstől hevesen elrobbannak. Általában véve igen reakcióképes vegyületek, ilyenkor belőlük nitrogén fejlődik s a diázocsoport igen könnyen helyettesítődik Cl, H, OH és más csoportokkal. Pl.

$$\underset{\text{diázobenzolsulfát}}{C_6H_5N_2 . HSO_4} + HCl = H_2SO_4 + N_2 + \underset{\text{chlórbenzol}}{C_6H_5Cl}$$

$$C_6H_5N_2 . HSO_4 + \underset{\text{aethylalkohol}}{CH_3 . CH_2OH} = H_2SO_4 + N_2 + C_6H_6 + \underset{\text{aldehyd}}{CH_3 . CHO}$$

$$C_6H_5N_2 . HSO_4 + H_2O = H_2SO_4 + N_2 + \underset{\text{phenol}}{C_6H_5OH}$$

A diázovegyületek származékai közül megemlítjük az amidoszármazékokat, melyekben az egyvegyértékű diázoamidocsoport $— N = N . NH_2$, benzolszénhidrogéngyökhöz (pl. C_6H_5) van kapcsolva, s melyben az NH_2-csoport hidrogénjei ismét különféle gyökökkel (pl. C_6H_5) van helyettesítve. Ilyen pl. a *diázoamidobenzol* (diázobenzolanilid) $C_6H_5N = N . NH . C_6H_5$, mely szilárd test és magasabb hőmérséken felrobban. Képződik akkor, ha anilinnek lehűtött alkoholos oldatába salétromsavat vezetünk. E vegyületek savakkal szemben eléggé indifferens testek, de izomer átalakulás folytán igen könnyen átalakulnak a velöki izomer amidoázovegyületekké, melyek már erős bázisok és ennélfogva savakkal igen könnyen sókat alkotnak.

$$\underset{\text{diázoamidobenzol}}{C_6H_5N = N . NH . C_6H_5} \longrightarrow \underset{\text{amidoázobenzol}}{C_6H_5N = N . C_6H_4 . NH_2}$$

Az ú. n. *diázoimidovegyületek* tulajdonképen *a nitrogénhidrogénsavnak** $\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>NH$ összetett aetherei, s hevítéskor rendkivül könnyen felrobbannak. Ilyen pl. a *diázobenzolimid vagy nitrogénhidrogénsavasphenylester* $C_6H_5N_3$.

* A *nitrogénhidrogénsav (ázoimidsav)* HN_3, kiállhatatlan izgató szagú, mozgékony folyadék. Nátriumsója akkor képződik, ha nátriumamidon dinitrogénoxid-gázt vezetünk át: $NaNH_2 + N_2O = H_2O + NaN_3$. E sóból hig kénsavval magát a savat ledesztillálhatjuk, mely a sósavhoz hasonló, az ecetsavnál erősebb sav. Vizes oldata a bőrt megmarja s gőze rendkivül mérges. Nagy mértékben endothermikus vegyület lévén, sokszor önmagától is páratlan hevességgel felrobban. Hasonló sajátságú valamennyi sója, melyek e savból a sók rendes előállítási módjaival készíthetők.

d) Ázovegyületek.

E vegyületekre szintén a kétvegyértékű gyök jellemző —N_2—, de ezekben mind a két vegyérték benzolmaradékkal van lekapcsolva. Többnyire a nitroszármazékoknak enyhe redukciójakor (Zn + alkoholos kálilúg) képződnek. A festékiparban igen fontos szerepük van, mivel belőlük a gyapjú és selyem festésére való különféle színű festékek készülnek. Közülök megemlítjük a következőket: *ázobenzol* $C_6H_5N{=}NC_6H_5$ narancssárga színű kristályok s nitrobenzolból készül. Az ilyen ázovegyületet, melyben mind a két benzolszénhidrogéngyök ugyanaz: *szimmetriásnak*, de ha az egyik másféle benzolszénhidrogéngyök [pl. a toluolé $C_6H_4(CH_3)$] *aszimmetriásnak* és ha az egyik álifás alkylgyök: *vegyes* ázovegyületnek nevezik. Ilyen pl. a *benzolázomethán* (*ázophenylmethyl*) $C_6H_5N{=}N.(CH_3)$.

e) Hydrázinvegyületek.

E csoportba tartozó vegyületek a *hydrázin* vagy *diamidból* $H_2N—NH_2$ vezethetők le, ha abban a hidrogénatomokat benzolgyökkel és más atomcsoportokkal helyettesítjük. A legegyszerűbb áromás hydrázinvegyület tehát a *phenylhydrázin* $C_6H_5.NH.NH_2$. A diphenylszármazékok lehetnek, *aszimmetriások*, ha az egyik NH_2-gyökben mind a két hidrogénatom benzylgyökkel van helyettesítve, például *as-diphenylhydrázin* $(C_5H_5)_2N.NH_2$ vagy *szimmetriások*, ha mind a két NH_2 csoportban egy-egy hidrogénatom van benzolgyökkel helyettesítve, például *s-diphenylhydrázin* vagy *hydrázobenzol* $C_6H_5NH.NHC_6H_5$. Utóbbiakat, melyek legrégebben ismertek, *hydrázovegyületeknek* nevezik és képződnek az ázovegyületekből, ha azokat redukáljuk (nátriumamalgammal stb.). A példaképen felhozott *hydrázobenzol* v. *s-diphenylhydrázin* színtelen, kámforos szagú kristályos test, mely vízben oldhatlan, de alkohol és aetherben könnyen oldódik. Nedves levegőn vagy lúgos oldatban ázobenzollá alakul át. Indifferens test lévén, savakkal nem alkot sókat.

Izomer átalakulás folytán az izomer *diamidophenyllé*, ú. n. *benzidinné* változik át

(hydrázobenzol) $C_6H_5NH . NHC_6H_5 \longrightarrow NH_2 . C_6H_5 . C_6H_5 . NH_2$ (benzidin).

Phenylhydrázin $C_6H_5NH . NH_2$, táblaalakú kristályok; op. = 22°, a diázobenzolchlorid redukciója útján készül. A chemiai iparnak egyik fontos anyaga; egyik alkylszármazékából a *s-methylphenylhydrázinból* $C_6H_5NH . NH(CH_3)$ készítik a kiváló antipyretikus szert: az *antipyrint* is.

A *phenylhydrázinek* egysavú bázisok, vízben nehezen, de alkoholban vagy aetherben könnyen oldódnak. Jellemző sajátságuk, hogy rézsulfáttal vagy ferrichloriddal főzve, nitrogénfejlődés közben a megfelelő benzolszénhidrogén képződik belőlük s hogy a Fehling-féle oldatot redukálják; továbbá, hogy az aldehydekkel ú. n. *aldehydrázonokká*, a ketonokkal pedig *ketohydrázonokká* alakulnak át:

$$\underset{\text{phenylhydrázin}}{C_6H_5NH . NH_2} + \underset{\text{aldehyd}}{CH_3 . CHO} = H_2O + \underset{\text{aldehydrázon}}{CH_3 . CH{=}N . NHC_6H_5}$$

$$C_6H_5NH . NH_2 + \underset{\text{keton}}{(CH_3)_2{=}CO} = H_2O + \underset{\text{ketohydrázon}}{(CH_3)_2C{=}N . NHC_6H_5}$$

E reakciók az aldehydekre illetve ketonokra nagyon jellemzők.

A phenylhydrázinben a hydrázincsoport hidrogénjei különféle savgyökökkel is helyettesíthetők, amikor az ú. n. *hydrázidek* származnak s ezeket *aszimmetriásnak* nevezik, ha az egyik NH_2 csoportban a két hidrogénatom benzolgyökkel és savgyökkel van helyettesítve, pl.

as-acetphenylhydrázid: $C_6H_5N(C_2H_3O)NH_2$ (op. = 124°);

vagy *szimmetriásnak*, ha mind a két NH_2 csoportban 1—1 hidrogénatom van az említett gyökökkel helyettesítve, pl.

s-acetphenylhydrázid: $C_6H_5NH . NH(C_2H_3O)$ (op. = 128°).

4. Sulfosavak.

A benzol és a benzolszénhidrogének tömény kénsavval elegyítve vagy ezzel melegítve épen olyan könnyen átalakulnak *sulfosavakká*, mint salétromsavtól nitrovegyületekké és főleg e reakciók által különböznek az álifás szénhidrogénektől. A sulfosavakban a benzolmag a sulfocsoporttal SO_3H van egyesülve,

melynek száma szerint a sulfosav egy vagy többbázisú is lehet.

$$C_6H_6 + H_2SO_4 = H_2O + C_6H_5SO_3H \text{ (benzolsulfosav)}$$

$$\underset{\text{toluol}}{C_6H_5(CH_3)} + H_2SO_4 = H_2O + \underset{\text{toluolsulfosav, lehet } o,\ m \text{ és } p}{C_6H_4 . SO_3H(CH_3)}$$

$$C_6H_6 + 2H_2SO_4 = 2H_2O + \underset{\text{benzoldisulfosav, lehet } o,\ m \text{ és } p}{C_6H_4(SO_3H)_2}$$

A sulfosavak többnyire vízben oldhatók. E sajátságukat kapcsolatban azzal, hogy könnyen előállíthatók, a chemiai iparban a mesterséges festékek készítésénél arra használják fel, hogy a vízben oldhatlan festékanyagokat sulfosavakká alakítván át, vízben oldhatókká változtassák.

A sulfosavak sóiból nátriumamiddal való hevítéskor anilinek, KOH-dal való összeolvasztáskor phenolok és kaliumcyániddal való desztillációkor pedig nitrilek keletkeznek:

$$\underset{\text{benzolsulfosavasnátrium}}{C_6H_5SO_3Na} + NaNH_2 = Na_2SO_3 + \underset{\text{anilin}}{C_6H_5 . NH_2}$$

$$\underset{\text{benzolsulfosavaskálium}}{C_6H_5SO_3K} + KOH = K_2SO_3 + \underset{\text{phenol}}{C_6H_5 . OH}$$

$$C_6H_5SO_3K + KCN = K_2SO_3 + C_6H_5 . CN \text{ (benzonitril)}$$

Hasonló reakciót mutatnak a benzolszénhidrogénekből származó többi sulfosavak is (pl. toluolsulfosav).

A sulfosavaknak több halogén-, nitro-, amido és amidoázoszármazékát ismerjük. Ilyenek pl. a *nitrobenzolsulfosavak (o, m, p)* $C_6H_4NO_2 . SO_3H$, melyekből redukciókor a megfelelő *amidobenzolsulfosavak (o, m, p)* $C_6H_4NH_2 . SO_3H$ származnak. Utóbbiakat *sulfanilsavaknak* is nevezik. Az amidoázobenzolsulfosavaknak és származékaiknak sói igen fontos festékek (ú. n. ázofestékek).

Sulfinsavak az egyvegyértékű SO_2H csoportot tartalmazó egybázisú savak, pl. *benzolsulfinsav* $C_6H_5SO_2H$.

Sulfonok a kétvegyértékű SO_2-csoportot tartalmazó vegyületek, melyek kéntrioxidnak a benzolszénhidrogénekre való hatásakor is képződnek: $2C_6H_6 + SO_3 = H_2O + (C_6H_5)_2SO_2$ (benzolsulfon v. diphenylsulfon).

5. Phenolok. $R^x(OH)_x$.

Az aromás vegyületeknek e fontos csoportját úgy vezethetjük le a benzolból, ha abban és a benzol-

szénhidrogénekből, ha ezek benzolmagjában, hidrogénatomot OH-gyökkel helyettesítünk. Szerkezetüket és bizonyos sajátságaikat tekintve, a tertiär alkoholokhoz hasonlíthatjuk, amennyiben oxidációkor ezekből sem képződnek aldehydek, ketonok vagy savak. Ép úgy, mint az alkoholok, a phenolok is a OH-gyökök számától függően egy vagy több vegyértékűek lehetnek. A phenolok és némely származékaik a növényországban, az emlősállatok vizeletében, továbbá a fa- és kőszénkátrányban találhatók. Képződnek, mint a diázovegyületeknél és a sulfosavaknál említettük, ha azokat vízzel főzzük vagy ha az utóbbiakat KOH-dal összeolvasztjuk. Utóbbi reakciót gyártásuknál is alkalmazzák:

$$C_6H_5SO_3K + KOH = K_2SO_3 + C_6H_5 . OH$$
benzolsulfosavaskálium — oxybenzol, egyvegyértékű phenol

$$(CH_3)C_6H_4 . SO_3K + KOH = K_2SO_3 + (CH_3)C_6H_4 . OH$$
toluolsulfosavaskálium — oxytoluol, 1 v. é. phenol

$$C_6H_4(SO_3K)_2 + 2KOH = 2K_2SO_3 + C_6H_4(OH)_2$$
benzoldisulfosavaskálium — dioxybenzol, 2 v. é. phenol

$$C_6H_3(SO_3K)_3 + 3KOH = 3K_2SO_3 + C_6H_3(OH)_3$$
benzoltrisulfosavaskálium — trioxybenzol, 3 v. é. phenol

Az egyvegyértékű phenoloknak izomerje nincsen, de homologjai és a kétvegyértékű phenolok már *ortho-*, *meta-* és *paradioxybenzolok*, a háromvegyértékűek pedig *vicinális*, *aszimmetriás* és *szimmetriás trioxybenzolok* lehetnek.

A phenolokban az OH-gyök és ennek hidrogénje különféle gyökökkel helyettesíthető, melyekről az egyes fontosabb phenoloknál szólunk.

a) Egyvegyértékű phenolok.

Phenol (karbolsav, oxybenzol). Színtelen, kristályos test (op. = 43 °, fp. = 183 °), melyet Runge fedezett fel (1834) a kőszénkátrányban és Lister alkalmazott (1867) először desinficiálásra a sebészetben. Készen képződve található a castoreumban (a hód mirigyváladéka) és a növényevő állatok vizeletében. Sajátságos szagú, égető ízű, mérges test, mely a levegőn vöröses színű lesz; vízben kissé nehezen (15 sr.),

alkohol és aetherben könnyen oldódik. Nagyon híg vizes oldata is ferrichloridtól kékes ibolyaszínű lesz,* s belőle a brómvíz tribrómphenolból álló pölyhös csapadékot választ ki. — A kőszénkátrány ú. n. középolajából úgy gyártják, hogy azt nátronlúggal kirázzák; a képződött *nátriumphenolátot* C_6H_5ONa sósavval elbontják s a kapott tisztátalan karbolsavat sósvízzel való mosás után többször átdesztillálják.

Kresolok (vagy oxytoluolok) $(CH_3)C_6H_4 . OH$ (1,2. 1,3. 1,4) olvadáspontjuk és forráspontjuk különböző. A kátrányból előállítható toluolból készítik. A nyers kresolokat *creolin*, olajszappanban való oldatát pedig *lysol* név alatt desinficiálásra használják.

Thymol, *(methylizopropylphenol)* (1,3,6) $(\overset{3}{C}H_3)(\overset{6}{C}_3H_7)C_6H_3(\overset{1}{O}H)$.** A cymol hydroxylszármazéka. Színtelen táblákban kristályosodik, op. = 44°. A thymusfélékben (kakukfű, demutka) is található. Kellemes szagú antiszeptikus szer.

Carvacrol (cymophenol, methylizopropylphenol) $(\overset{2}{C}H_3)(\overset{5}{C}_3H_7)C_6H_3(\overset{1}{O}H)$, az előbbivel izomer (op. = 0°, fp. = 236°). A kerti pereszlényben (Satureja hortensis) is található s képződik a köményolajból (Carum carvi) kristályos foszforsavval való hevítéskor.

A phenolok különféle származékai. A phenolokban a OH gyök hidrogénje különféle gyökökkel helyettesíthető:

1. *Fémekkel* (K,Na) s ekkor az alkoholátoknak megfelelő úgynevezett *phenolátok* keletkeznek, melyek vízben oldhatók. Így például ha phenolt nátronlúgban feloldunk, nátriumphenolát $C_6H_5 . ONa$ keletkezik.

2. *Alkoholgyökökkel*, a mikor *alkoholaetherek* képződnek; ilyenek például az *anisol* (phenolmethylaether $C_6H_5O(CH_3)$, fp. = 152, a *phenetol* v. *phenolaethylaether* $C_6H_5O(C_2H_5)$, fp. = 172.

3. Az OH-gyök helyettesíthető savmaradékkal, amikor esterei származnak; ilyenek például a *phenylkénsav*, melynek csak K-sóját $C_6H_5SO_4K$ ismerjük, mert a sav maga

* Ferrichlorid-oldat az egy- és többvegyértékű phenolok oldatát többnyire megfesti.

** A gyökök képlete fölé irt számok a gyökök helyzetét jelzik (l. I. sémát).

könnyen kénsavra és phenolra bomlik; továbbá a *phenylacetát* $C_6H_5(C_2H_3O_2)$, fp. = 195° stb.

A benzolmag hidrogénjei különféle negativgyökökkel helyettesíthetők: 4. *halogénekkel*, a mikor mono-, di-, tri-, tetra- és penta-chlór-, bróm- és jódphenolok s ezek stereoizomerjei keletkeznek, melyek közül a *tribrómphenolt* $C_6H_2Br_3 . OH(2,4,6)$, mint előbb említettük, a karbolsav kimutatására is használják.

5. *Nitrogyökökkel*; e származékai közül legfontosabb a *trinitrophenol* vagy *pikrinsav* $(\overset{2,4,6}{NO_2})_3C_6H_2 . \overset{1}{OH}$. Sárga prizmákból álló kristályos test, mely hideg vízben igen nehezen (160 sr.) oldódik és nagyon keserű ízű; savanyú oldata a gyapjút, selymet szép zöldes-sárga színre festi. Az egybázisú savakhoz hasonló sajátságú és úgy készítik, hogy fölmelegített tömény salétromsavba óvatosan karbolsavat öntenek s azután még tömény salétromsavval főzik. A kapott gyantaszerű tömeget forró vízben oldják s abból a pikrinsavat kikristályosítják. Sói hevítéskor vagy erős ütéstől igen hevesen elrobbannak; ammoniumsóját $(NO_2)_3C_6H_2O(NH_4)$ ezért robbanó keverékek készítéséhez használják.

6. *Nitrosogyökkel*; e származékai a salétromos savnak phenolra való hatásakor képződnek. Ilyen a *p-nitrosophenol* (chinonmonoxim) $C_6H_4NO . OH$, szintén kristályos test, mely alkohol és aetherben világoszöld színnel oldódik. Egybázisú sav szerepét játsza, nátriumsója vörös tűkből áll.

7. *Amidogyökkel*, amikor *amidophenolok* származnak (*o*, *m*, *p*,) s melyek a megfelelő nitro- és nitrosophenolokból képződnek redukció folytán, ép úgy, mint az amidobenzolok (anilinek) a nitrobenzolokból. E vegyületek nedves levegőn s a fénytől megbomlanak. Bázis sajátságúak, ennek folytán savakkal sókat alkotnak. Az *o-amidophenol* $C_6H_4NH_2 . OH(1,2)$, op. = 170°; a *meta* (1,3), op. = 122°; a *para* (1,4), op. = 184°. A *diamidophenolok* $C_6H_3(NH_2)_2OH$ lehetnek *vicinálisok* (1,2,3), *aszimmetriások* (1,2,4) és *szimmetriások* (1,3,5).

8. *Phenolsulfosavak*. Ha a phenolt tömény kénsavban oldjuk, az *orthophenolsulfosav* $C_6H_4(OH) . SO_3H(1,2)$ képződik, mely vízzel való főzéskor *para* (1,4) származékká alakult át. Az *ortho*-savnak vizes oldatát *aseptol* néven antisepticumnak használják. A *para*-savnak dijódszármazékát, a *dijodphenylsulfosavat* $C_6H_2J_2OH . SO_3H$ *sozojodol* néven hasonló célokra használják.

A phenolnak thioszármazéka: a *thiophenol* vagy *phenylmercaptán* C_6H_5SH, fp. = 169°, sulfidja pedig: a *phenylsulfid* $(C_6H_5)_2S$, fp. = 292°.

b) Kétvegyértékű phenolok.

Hasonló módon képződnek, mint az egyvegyértékű phenolok és sajátságaik is azokéval többnyire megegyezők.

Pyrocatechin (*o*-dioxybenzol) $C_6H_4(OH)_2$ (1,2). Kristályos test, vízben könnyen oldódik, lúgos oldata először zöld, majd kék, végül fekete lesz. Ólomacetát-oldatból fehér csapadékot; ezüst-oldatokból pedig színezüstöt választ ki. Oldata ferrichloridtól megzöldül. Legelőször a *Mimosa catechu* beszárított nedvéből kapták száraz desztillációkor. A paraffinnek bitumenes palákból való készítésekor melléktermékként kapják. Mesterségesen a phenolnak H_2O_2-dal való oxidációja útján is készíthető. Aetherei közül megemlítjük a *guajacolt* (pyrocatechinmethilaethert) $HO(C_6H_4)O(CH_3)$, (fp. = 250°), melyből a mesterséges vanillin készíthető.

Resorcin (*m*-dioxybenzol) $C_6H_4(OH)_2$ (1,3). Prizmaalakú kristályok; vízben könnyen oldható és édes ízű, op. = 118°. Vizes oldata ólomacetát-oldatból nem választ ki csapadékot (ebben különbözik az előbbitől) és ferrichloridtól ibolyaszínű lesz. Képződik a galbánum gyantájának és az Asa foetida gyantaszerű beszáradt nedvének KOH-dal való desztillációjakor. Nagyban a *m*-bensoldisulfosavból gyártják KOH-dal való hevítéssel és orvosi célokra használják.

Hydrochinon (*p*-dioxybenzol) $C_6H_4(OH)_2$ (1,4). Kristályos, vízben oldható; op. = 169°. Oxidációkor (ferrichlorid, chrómsav) chinon-ná alakul át. Erősen redukáló sajátságú; ezüstsók oldatából színezüstöt választ ki, ezért a fotografiában általánosan használt „előhivó". Legelőször a chinasav száraz desztillációjakor kapták. Mesterségesen többféle módon készítik, rendszerint a *parachinonnak* redukciója (SO_2-dal) útján. Gyógyszerként is alkalmazzák.

Kétvegyértékű phenolok homologjai. A toluol dioxyszármazékainak mind a hat stereoizomerjét ismerjük; ezek közül megemlítjük *orcint* (szim. dioxytoluol) $(\overset{1}{C}H_3)C_6H_3(\overset{2,3}{O}H)_2$, mely a Roccella és Leconora nevű zuzmófélékben található, a jól ismert *lakmusz* mellett. Hatszöges prizmákban kristályosodik, vízben oldható és édes ízű. Vizes oldata ferrichloridtól kékesibolya színű lesz. Ammoniás oldata a levegőn *orceinné* $C_{28}H_{24}N_2O_7$ alakul át, mely mint barnavörös por kiválik s melyből fémoxydokkal vörös lakkfestékek készülnek. Az orcin fő alkatrésze az ú. n. *orseillfestékeknek* és mesterségesen többféle módon készül, így *dinitrotoluolból* (1,3,5) is.

c) Háromvegyértékű phenolok.

Pyrogallol (pyrogallussav, *v*-trioxybenzol) $C_6H_3(OH)_3$ (1,2,3). Fénylő lemezek vagy tűk, vízben könnyen oldódik. Lúgos oldata a levegőn oxigént abszorbeál és gyorsan megbarnul. E sajátsága miatt gázanalizisekben oxigén meghatározására is használják. Oldata ferrosulfáttól (mely részben már oxidálódott) kék, ferrichloridtól pedig vörös színű lesz. Ezüstsó-oldatokból színezüstöt választ ki, ezért a fotografiában is alkalmazzák (előhivó). Gallussavból hevítés útján készül. Ismerjük egy pár aetherét is.

Phloroglucin (*s*-trioxybenzol) (1,3,5) $C_6H_3(OH)_3$. Izomer az előbbivel. Nagy prizmákban kristályosodik; vízben könnyen oldódik s oldata ferrichloridtól kékes ibolyaszínű lesz. Képződik különféle gyantáknak KOH-dal való összeolvasztásakor. Mesterségesen a szim. triamidobenzolból készül. — A két előbbivel szintén izomer az *oxyhydrochinon* (1,2,4), op. = 140°.

6. Chinonok.

E névvel jelölik azokat a vegyületeket, melyek a benzolszénhidrogénekből úgy vezethetők le, hogy a benzolmagban 2 hidrogénatomot 2 oxigénatommal helyettesítünk. Szerkezetük azonban még biztosan megállapítva nincs.

Chinon $C_6H_4O_2$. Sajátságos, átható szagú, aranysárga prizmák, op. = 116°. Alkoholban és aetherben oldható. A napfényen megváltozik. Acetaldehyddel és benzaldehyddel egyesül. Képződik sok *paraszármazék*-ból (hydrochinon) oxidációkor. Először a chinasavból állitották elő. Ismerjük a chlor-, nitro-, amido- és egyéb származékaikat, melyekből az ú. n. *indulin*-festékeket készítik.

7. Phenylparaffinalkoholok és oxidációs származékaik.

E vegyületek a benzolszénhidrogénekből úgy vezethetők le, ha azok alkylgyökében (az oldalláncban) hidrogénatomot OH-gyökkel helyettesítünk. Minthogy tehát a helyettesítés mindig a CH_3, C_2H_5 stb. gyökben történik, ezek az alkoholok is, mint az említett paraffinalkoholok, egy vagy több vegyértékűek, továbbá primär, secundär és tertiärek lehetnek. (35. lap.) Ennek

folytán oxidációs termékeik és képződési módjaik a paraffinalkoholokéval megegyezők.

a) **Egyvegyértékű phenylparaffinalkoholok.**

Benzylalkohol (phenylcarbinol) $C_6H_5 . CH_2OH$. Izomer a kresollal. Gyengén aromás szagú, színtelen folyadék, vízben nehezen oldódik; fp. = 206°. Sósavval melegítve benzylchloriddá; oxidációkor pedig benzaldehyddé és benzoésavvá alakul át:

$$\underset{\text{benzylalkohol}}{C_6H_5 . CH_2OH} + HCl = H_2O + \underset{\text{benzylchlorid}}{C_6H_5 . CH_2Cl}$$

$$\underset{\text{benzylalkohol}}{C_6H_5 . CH_2OH} \rightarrow \underset{\text{benzaldehyd}}{C_6H_5 . CHO} \rightarrow \underset{\text{benzoésav}}{C_6H_5 . COOH}$$

Az idetartozó egyvegyértékű alkoholok homologjai két csoportba sorolhatók: ú. m. 1. olyan benzylalkoholok, melyekben a benzolmag hidrogénje (CH_3)-gyökkel van helyettesítve; pl. *methylbenzylalkohol* $(CH_3)C_6H_4 . CH_2OH$ (lehet: *o, m, p*); *dimethylbenzylalkohol* $(CH_3)_2C_6H_3 . CH_2OH$ (lehet: *vic., aszim., szim.*) stb., 2. olyan alkoholok, melyekben a benzolmag (C_6H_5) változatlan, de az oldallánc a methánsornak más és más homologja; például *phenylaethylalkohol* $C_6H_5 . CH_2 . CH_2OH$, — vagy *phenylprophylalkohol* $C_6H_5CH_2 . CH_2 . CH_2CH$. (Előbbi olyan aethylalkohol, melyben egy H-atom, az utóbbi pedig olyan propylalkohol, melyben szintén egy H-atom van a benzolmaggal helyettesítve.) A 2. csoportba tartozók tehát már nem lehetnek *ortho-*, *meta-*, *para-* vagy *vicinális* szerkezetűek, mert csak egy oldallánc van bennük, de lehetnek *izo-alkoholok*, *secundär-* és *tertiär*-alkoholok, az oldallánc szerkezete szerint; pl. *phenylizopropylalkohol* $C_6H_5 . CH_2 . CH(OH) . CH_3$ (a secundär vagy isopropylalkoholból vezethető le, hasonló módon, mint a phenylaethylalkohol).

A benzylalkohol származékai. Az oldalláncban történő helyettesítések folytán származnak: 1. *Benzylchlorid* $C_6H_5 . CH_2Cl$ (fp. = 176°), mely a fennebb említett módon kivül képződik akkor is, ha forró toluolba chlórgázt vezetünk; a neki megfelelő bróm- és jódvegyületet is ismerjük. 2. *Benzylmercaptán* $C_6H_5 . CH_2SH$, hagymaszagú folyadék. 3. *Benzylamin* $C_6H_5 . CH_2NH_2$, mely hasonló módon készül a

benzylhalogén származékaiból, mint az alkylaminek. Az *aminek-nek*, különféle homologjai vannak, melyek úgy származnak, hogy vagy a benzolmag (C_6H_5) hidrogénjeit helyettesítjük CH_3-gyökökkel, vagy a benzolmag változatlan, de az oldallánc a methánsor más és más homologja (aethyl, propyl stb.).

b) Aromás aldehydek.

A primär alkoholcsoportot CH_2OH tartalmazó phenyl-paraffinalkoholok első oxidációs termékei, melyek hasonló módon képződnek, mint a paraffinaldehydek.

Benzaldehyd (keserűmandolaolaj) $C_6H_5 . CHO$. Színtelen, erős fénytörésű, keserűmandolaszagú, vízben nehezen oldható folyadék; fp. = 179°. Képződését előbb említettük

Cuminol (*p*-izopropylbenzaldehyd) $C_6H_4(\overset{4}{C_3H_7}).\overset{1}{C}HO$, az előbbinek egyik homologja; előfordul cymollal együtt a római köménymag olajában is.

Az aldehydekből a benzolmag hidrogénjének (Cl, NO_2, NH_2), vagy a CHO csoport oxigénjének (Cl_2, hydrázincsoport stb.) helyettesítése révén különféle származékok keletkeznek.

c) Aromás ketonok.

A secundär phenyl-paraffinalkoholok első oxidációs terméke, melyek hasonló módon képződnek, mint a paraffinketonok. Ezek valamennyien ú. n. vegyes ketonok, a mennyiben a keton-csoport CO egyrészt benzolszénhidrogén-maradékkal, másrészt paraffinszénhidrogén-maradékkal (alkylgyökkel) van lekapcsolva. Pl.

Acetophenon (phenylmethylketon) $C_6H_5 . CO . CH_3$. Nagy levelekben kristályosodik, op. = 20°. *Hypnon* néven altatószerül használják.

Az aromás ketonok homologjai kétfélék lehetnek, aszerint, amint 1. a CO-gyök közvetlenül a benzolmag mellett van, pl. az *acetophenonban* vagy 2. ha a CO-gyök nincs közvetlenül a benzolmag mellett, pl. *benzylmethylketon* $C_6H_5 . CH_2 . CO . CH_3$. — A ketonok több halogén-, amido- stb. származékát ismerjük.

d) Aromás monocarbonsavak és származékaik.

E savak egy carboxylcsoportot COOH tartalmazván, valamennyien egybázisú savak és a primär alkoholcsoportot tartalmazó phenyl-paraffinalkoholokból hasonló módon képződnek, mint azt a zsírsavaknál említettük.

Benzoésav (phenylhangyasav) C_6H_5COOH. Forró vizes oldatából fehér, fénylő lapocskákban kristályosodik (op. = 120°) és könnyen szublimálható. Szabad állapotban található némely gyantákban, nevezetesen: a benzoégyantában (Styrax benzoin) és az ú. n. sárkányvérben (Daemonorops Draco); esterei előfordulnak a perui és a tolubalzsamban. A gyógyszerül használatos benzoésavat a XVII. század elejétől fogva benzoégyantából szublimációval készítik, ezért az ilyen rendesen kellemes szagú is; de előállítható *hippursavból* is (l. ott). Sóit *benzoát*-oknak nevezik. Esterei közül több ismeretes; ilyen pl. *methylbenzoát* $C_6H_5COO(CH_3)$, (fp. = 199°).

A benzoésav homologjait két csoportba szokás osztani: 1. ú. n. *alkylbenzoésavak*, melyekben a COOH csoport a benzolmag mellett van; ilyenek a benzoésavon kivül a *toluyl-* vagy *methylbenzoésavak*: $CH_3 . C_6H_4 . COOH$ (*o, m, p*), a *dimethylbenzoésavak*: $(CH_3)_2C_6H_3 . COOH$ (*v, a, s*); 2. az ú. n. *phenylzsírsavak*, melyekben a benzolmag változatlan, s a carboxylcsoport nincs közvetlenül ahhoz kapcsolva; ilyenek pl. a *phenylecetsav* $C_6H_5 . CH_2 . COOH$ (op. = 76°), a *β-phenylpropionsav* (hydrofahéjsav) $C_6H_5 . CH_2CH_2 . COOH$ (op. = 47°).

A benzoésavból és homologjaiból különféle származékok vezethetők le, a szerint, hogy a helyettesítés a COOH csoportban, vagy a benzolszénhidrogén-gyökben, vagy mindkettőben történt. Ezeknek száma igen nagy, mert úgyszólvást valamennyi carbonsav között leginkább s legtöbben a benzoésav származékait tanulmányozták.

E származékok közül a következők felsorolására szoritkozunk, s ezekről általánosságban azt jegyezhetjük meg, hogy hasonló módon képződnek, mint a zsirsavak származékai (60. l.):

1. *Savgyökhaloidok*, pl. *benzoylchlorid* $C_6H_5 . COCl$. Szúrós szagú, könnyezésre ingerlő folyadék.

2. *Thiosavak*, pl. *thiobenzoésav* $C_6H_5 . COSH$ (op. = 24°).

3. *Amidok*, pl. *benzamid* $C_6H_5 . CONH_2$ (op. = 130°). *Hippursav** vagy *benzoylglycocoll* $C_6H_5 . CO . NH . CH_2COOH$, mely rombos kristályokból (op. = 187°) áll s nagyobb mennyiségben a növényevő állatok, különösen a tehén és ló vizeletében található. Savakkal főzve: $C_6H_5 . CO . NH . CH_2COOH + HOH = C_6H_5 . COOH + NH_2 . CH_2COOH$ egyenlet szerint, benzoésavra és glycocollra (63. l.) bomlik.

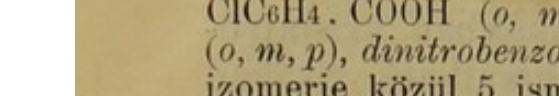
4. *Nitrilek*, pl. *benzonitril* vagy *cyánbenzol*, $C_6H_5 . CN$, keserűmandulaszagú folyadék (fp. = 191°).

* E nevet a „ló“ és „húgy“ görög nevéből képezték.

5. *Halogén és nitrobenzoésavak*, pl. *chlórbenzoésavak*: $ClC_6H_4 . COOH$ (*o, m, p*), *nitrobenzoésavak*: $NO_2 . C_6H_4 . COOH$ (*o, m, p*), *dinitrobenzoésav* $(NO_2)_2C_6H_3 . COOH$, melynek a 6 lehető izomerje közül 5 ismeretes.

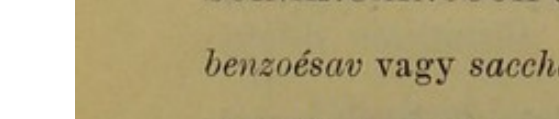
6. *Amidosavak*, pl. *antranilsav* v. *o-amidobenzoésav* $C_6H_4 . NH_2 . COOH$ (1,2), mely hevitéskor anilinre és CO_2-ra bomlik.

7. *Lactámok*, pl. *oxindol* v. *o-amidophenylecetsav-lactám*



(op. = 120°).

8. *Sulfobenzoésavak*, pl. $SO_3H . C_6H_4 . COOH$ (*o, m, p*), melynek egyik amidoszármazéka: az *o-sulfaminbenzoésav* $SO_2NH_2.C_6H_4.COOH$ és ennek anhydridje: az *o-anhydrosulfaminbenzoésav* vagy *saccharin*



, mely vízben nehezen oldódik és 500-szor édesebb a cukornál. Ez utóbbi savnak nátriumsója vízben könnyen oldódik és 400-szor édesebb a cukornál.

8. Egyvegyértékű oxyphenyl-paraffinalkoholok és származékaik.

E csoportba tartozó vegyületek egyrészt az alkoholok, másrészt a phenolok sajátságait is mutatják, amennyiben bennük a benzolmag hidrogénje OH-gyökkel van helyettesítve. Más szóval e vegyületekben legalább két különböző sajátságú OH-gyök, ú. m. alkoholhydroxyl és phenolhydroxyl van, ezért oxyphenylparaffinalkoholoknak vagy *phenolalkoholoknak* is nevezik őket.

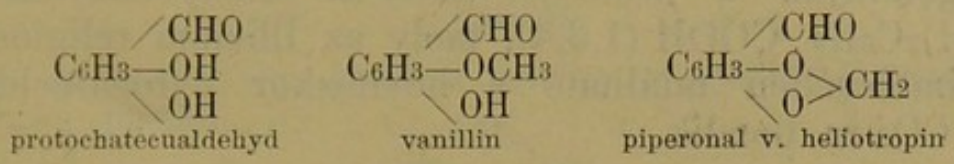
a) Phenolalkoholok és aldehydek.

Saligenin (*o*-oxybenzylalkohol) $HO.C_6H_4CH_2OH$ vízben könnyen oldódik s oldatát a ferrichlorid sötétkékre festi (phenol-reakció). Ennek aldehidje: a *salicylaldehyd* (*o*-oxybenzaldehyd) $HO . C_6H_4 . CHO$, mely a szillevelű gyöngyvessző (Spirea ulmaria) illó olajában található (fp. = 196°).

Ánizsalkohol (*p*-methoxybenzylalkohol) $CH_3O . C_6H_4CH_2OH$ (1,4) (olyan saligenin, melyben a phenolhydroxyl hidrogénje CH_3-gyökkel van helyettesítve); ennek aldehydje: az *ánizsaldehyd* (*p*-methoxybenzal-

aldehyd) $CH_3O . C_6H_4CHO$ (1,4), mely különböző illó olajokban, így az ánizs (Pimpinella Anisum) olajában is található.

A dioxyaldehydek és származékaik közül megemlítjük a *protocatechualdehydet,* melynek methylszármazéka a mesterséges *vanillin*; methylénszármazéka pedig az illatszerek készítésében használt *piperonál* vagy *heliotropin*:



b) Phenol-monocarbonsavak.

A phenolalkoholokból származó egybázisú savak, melyek részben phenolok is, mert bennük phenolhydroxyl is van. Szerkezetük ennélfogva a zsírsavak közül az oxysavaknak felel meg.

Salicylsav (*o*-oxybenzoésav) $HO . C_6H_4 . COOH$ (1,2). Színtelen, forró vízben könnyen oldható tűalakú kristályok (op. = 155°). Vizes oldata ferrichloridtól ibolyaszínű lesz (phenolreakció). Szabad állapotban az ánizs virágjában és methylestere a hanga-félék családjába tartozó Gaultheria procumbens illó olajában található. Nagyban úgy készítik, hogy a nátriumphenolátot CO_2-gázban 180—200°-ra hevítik, amikor

$$2C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_4 < \begin{matrix} COONa \\ ONa \end{matrix} + C_6H_5OH$$

egyenlet szerint, phenol és dinátriumsalicylát képződik; utóbbit sósavval elbontják. — Erős antiszeptikus szer lévén, az erjedést, rothadást gátolja. Sói — a *salicylátok* — közül a nátrium sóját gyógyszerül is használják.

A salicylsav hevítéskor *salol*-lá (salicylsavasphenylesterré) $HO . C_6H_4COO . C_6H_5$ alakul át, melyet gyógyszerül is alkalmaznak.

Az ánizsaldehydnek megfelelő sav: az *ánizssav* (methoxybenzoésav) $OH_3O . C_6H_4 . COOH$ (op. = 185°).

Az *oxytoluylsavaknak* (kresotinsavak) $CH_3.C_6H_3(OH).$ $.COOH$ mind a tíz lehetséges izomerjét előállították.

c) Dioxy- és trioxy-monocarbonsavak.

A dioxymonocarbonsavak közül példa kedvéért megemlítjük a *protocatechusav*-at (dioxybenzoésavat) $(OH)_2C_6H_3 . COOH$ (1,3,4), mely az Illicium religiosum gyümölcsében található s hevítéskor pyrocatechinre és CO_2-ra bomlik.

A trioxy-monocarbonsavak közül legfontosabb: a *gallussav* (trioxybenzoésav) $(OH)_3C_6H_2COOH$ (1,3,4,5). Selyemfényű tűkben kristályosodik, hideg vízben nehezen oldódik és savanykás, összehúzó ízű. Oldata ezüstsók oldatából színezüstöt redukál, ezért a fotografiában használják (előhivó); ferrichlorid-oldatból fekete csapadékot választ ki (phenol-reakció). Lúgos oldata a levegőből oxigént abszorbeál és megbarnul. Olvadáspontján (220°) felül hevítve pyrogallolra és CO_2-ra bomlik. Előfordul számos növényben, így a teában is. Tanninból készül, higított savakkal való főzéssel.

Csersavak. A növényországban nagyon elterjedt vegyületek (tölgy-, fenyő-, éger-, nyárfa kérgében, kávéban, chinakéregben stb.), melyeknek vizes oldata ferrosóktól kékesfekete vagy zöldesfekete színű lesz (tinta) és az állati nyers bőr rostjában feloldódik, minek folytán azt puhává s így feldolgozhatóvá teszi (bőrcserzés). Szerkezetük biztosan megállapítva nincsen. — Ezek közül általánosan ismert a gyógyszerül is használatos *tannin* vagy *gubacs-csersav*, melyet régebben *digallussavnak* $C_{14}H_{10}O_9$ tartottak, de most már meg van állapítva, hogy ez nem azonos a tanninnal. Előfordul a gubacs-darázsok (Cynipidae) szurása és lárvái okozta szövetdaganatban: a gubacsban (a tölgyfa levelein), s abból úgy készítik, hogy a feldarabolt gubacsot aether és alkohol elegyével kiextrahálják s a kapott folyadék alsó vizes rétegét bepárologtatják.

A tannin színtelen, fénylő, összehúzó ízű tömeg, mely vízben oldódik. Oldata ferrichloridtól kékesfekete színű lesz (tinta).

d) Alkoholcarbonsavak.

Ezek közül a példa kedvéért megemlítjük az *o-oxymethylbenzoésavat* (benzylalkoholcarbonsavat)

$$C_6H_4 \begin{cases} COOH \\ CH_2OH \end{cases}$$

mely hevitéskor víz kiválása közben *o-oxymethylbenzoésavlactonná* (phtálid)

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2 \\ CO \end{cases} O$$

alakul át. Az előbbi savnak megfelelő aldehydsav: a

o-phtálaldehydsav $C_6H_4 \begin{cases} COOH \\ CHO \end{cases}$ (op. = 97°).

e) Dicarbonsavak.

E savak megfelelnek a diprimär glycolokból származó kétbázisú savaknak (l. oxálsavsor), ami kitünik képleteik összehasonlításából:

$C_2H_4 \begin{cases} CH_2OH \\ CH_2OH \end{cases}$	→	$C_2H_4 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$		$C_6H_4 \begin{cases} CH_2OH \\ CH_2OH \end{cases}$	→	$C_6H_4 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$	
butylénglycol		borostyánkősav		phtálylalkohol		phtálsav	

Phtálsavak (benzoldicarbonsavak) $C_6H_4(COOH)_2$. A carboxylcsoport helyzete szerint lehet: 1. *ortho* (1,2), képződik az *o-toluolsavból* vagy a naphtalinból oxidáció folytán és KOH-dal hevítve benzolra és $2CO_2$-ra bomlik; 2. *isophtálsav* (*m*-benzoldicarbonsav 1,3), képződik a *m*-toluylsavból és végül 3. a *terephtálsav* (*p*-benzoldicarbonsav), képződik a *p*-toluylsavból szintén oxidáció folytán. — Mind három savnak ismerjük sóit, estereit és különféle származékait.

f) Tricarbonsavak.

Mind a három benzoltricarbonsavat előállitották; képleteik $C_6H_3(COOH)_3$. Egyik (1,2,3) a *hemimellithsav*, másik (1,2,4) *trimellithsav*, harmadik (1,3,5) a *trimesinsav*.

g) Phenylglycolok, -glycerinek és származékaik.

E csoportba tartozó vegyületekben a kétvegyértékű, illetve háromvegyértékű alkoholcsoport a benzolmag ugyanazon szénatomjához van kapcsolva, pl.

$C_6H_5CH(OH) . CH_2(OH)$ phenylglycol v. styrolénalkohol — $C_6H_5CH(OH) . CH(OH . CH_2OH)$ phenylglycerin v. stycerin

A phenylglycolok oxidációs termékei a bennük levő reakcióképes atomcsoportok megváltozása folytán a glycolokéval megegyező (l. ott).

Így pl. a példaképen felhozott phenylglycolból oxidáció folytán keletkezik: 1. az *acetophenonalkohol* $C_6H_5CO . CH_2OH$ (op. = 73°) (ketonalkohol; 2. a *phenylglyoxál* $C_6H_5CO . CHO$ (ketonaldehyd), továbbá 3. *mandolasav* vagy *phenylglycolsav* $C_6H_5CH(OH) . COOH$, (oxysav, izomér a kresotinsavval), melynek inaktiv, jobbraforditó és balraforditó (természetes mandolasav) módosulatát ismerjük. Így tovább pl. a *phenylpropylénglycolból* $C_6H_5 . CH_2 . CH(OH)CH_2OH$, a *β-phenyltejsav* $C_6H_5 . CH_2 . CH(OH) . COOH$ (op. = 97°) származik, melynek amidoszármazéka: *β-phenylamidopropionsav* vagy *phenylalanin* $C_6H_5 . CH_2 . CH(NH_2) . COOH$. Utóbbinak hydroxylszármazéka (hol az OH-gyök a benzolmagban helyettesitett egy hidrogénatomot): a *p-oxyphenylalanin*, az úgynevezett *tyrosin** $HO(C_6H_4)CH_2 . CH(NH_2)COOH$ (op. = 235°), mely a lépben, pankreásban, régi sajtban található, s képződik sok állati eredetű testből (húgyból, hajból, tojásfehérjéből) sósavval való főzéskor, továbbá leucin (64. lap) és asparaginsav mellett azok rothadásakor is. A stycerinnek megfelelő sav: a *stycerinsav* (*β*-phenylglycerinsav) $C_6H_5 . CH(OH) . CH(OH) . COOH$, melyben már két aszimmetriás szénatom (a tyrosinban egy) van.

h) Phenyl-paraffinketonsavak.

A ketonalkoholokból (l. ott) származó savak. Ilyen pl. a *phenylglyoxylsav* vagy *benzoylhangyasav* $C_6H_5 . CO . COOH$, mely az acetophenolalkoholból is származik oxidáció folytán s hevitéskor benzoésavra és CO-ra bomlik. Ennek amidoszármazéka: *amidobenzoylhangyasav* v. *isatinsav* $C_6H_4NH_2 . CO . COOH$, melyből (oldatának főzésekor) víz kiválása folytán egy lactám: az *isatin* (l. később) képződik.

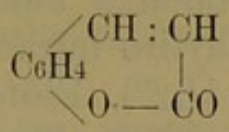
9. Olefinbenzolok, olefinphenolok és származékaik.

A benzolmagban az oldalláncot telítetlen alkylgyökök is alkothatják. Ilyen pl. a *styrol* (phenylaethylén, vinylbenzol) $C_6H_5 . CH : CH_2$, mely az ú. n.

* Nevét τυρός = sajt után kapta.

ambrafa nedvében (storax) található, fp. = 144°, s melynek halogén-, amido- stb. származékait ismerjük, úgyszintén homologjait is.

A styrolból és homologjaiból, ha az oldallánc hidrogénjét OH-gyökkel helyettesítjük, telítetlen (olefin) alkoholok származnak. Így pl. az izoallyl vagy prophenylbenzolból ($C_6H_5 . CH : CH . CH_3$) származik: a *phenylallylalkohol* (styron, fahéjalkohol) $C_6H_5 . CH : CH . CH_2OH$ (op. = 33°), melynek estere a storaxban található. Oxidáció folytán belőle aldehyd (phenylacrolein, a fahéj olajában) és sav, az ú. n. *phenylacrylsav* vagy *fahéjsav* $C_6H_5 . CH : CH . COOH$ (op. = = 133°) képződik. E sav a perui balzsamban, storaxban stb. fordul el; estereit s több származékát előállították. — Ha a savak benzolmagjában hidrogénatomot O-gyökkel pótolunk, mint már több izben említettük, egybázisú *oxysav* származik; a fahéjsavból tehát az *oxyfahéjsav* (vagy *o-cumársav*) $HO . C_6H_4 . CH : CH . COOH$, mely némely növényben (így pl. az orvosi somkóróban (Melilotus officinalis) található. Ennek lactonja: a *cumárin*



(op. = 67°), mely több illatos növényben (szagos müge: Asperula odorata, tonkabab: Dipterix odorata, orvosi somkóró: Melilotus officinalis) előfordul. A mesterségesen készített cumárint az illatszergyártásban alkalmazzák.

Az ide tartozó dioxysavak közül megemlítjük: a *dioxyphenylacrylsavat* (dioxyfahéjsav) v. *kávésavat* $(OH)_2C_6H_3 . CH : CH . COOH$ (1,3,4), mely a kávécsersav főzésekor (lúggal) képződik és a gyilkos csomorikában (Cicuta virosa) található.

III. Hydrociklusos vegyületek.

A második rész bevezetésében említettük, hogy a benzol, a három szénatomja között lévő kettős kötés felszabadulása folytán, hat hidrogénatommal egyesül-

het s ekkor telített szénhidrodrogén: a *hexahydrobenzol* (naphtén, hexamethylén) C_6H_{12} származik belőle, anélkül, hogy a zárt lánc megszakadna. A hexahydrobenzol tehát ú. n. *hydrociklusos* szénhidrogén, melynek több származékát ismerjük. Ilyen hydrociklusos vegyületek a *terpének* és *kámforfélék* is. Maga a *hexahydrobenzol* benzin szagú folyadék, melynek chlórszármazéka: a *benzolhexachlorid* $C_6H_6Cl_6$ (op. = 157°). A hexahydrobenzol és homologjai a kaukázusi petroleumban, kőszénkátrányban stb. találhatók.

1. Hexahydrobenzol származékai.

E vegyületek közül megemlítjük a következőket:

Quercit $C_6H_7(OH)_5$. Ötvegyértékű phenol, mely a hexahydrobenzolból vezethető le és a tölgymakkban található. Élesztőtől nem erjed meg.

Inosit (izomcukor) $C_6H_6(OH)_6$. Hatvegyértékű phenol, mely a zöldbabban és borsóban, továbbá a szív izmaiban is előfordul. Két optikailag aktiv és egy inaktiv módosulata ismeretes. E vegyületet az előbbivel együtt régebben a cukorfélék közé sorolták.

Chinasav (hexahydro-tetraoxybenzoésav) $(HO)_4 . C_6H_7 . COOH$ (op. = 162°). Előfordul többek között a chinakéregben és a kávébabban. Optikailag aktiv. Előállították egy pár sóját is.

2. Terpének és kámforok.

Az ú. n. illó vagy aetherikus olajok, melyek némely növényekből (toboztermők, citrusfélék) készíthetők, egyéb vegyületeken kivül $C_{10}H_{16}$ képletű szénhidrogéneket ú. n. *terpéneket* is tartalmaznak. Ezekhez sorolják a C_5H_8 (hemiterpének), $C_{15}H_{24}$ (sesquiterpének) és $(C_5H_8)_n$ (polyterpének) képletű szénhidrogéneket is. — Az ú. n. *valódi terpének*, melyek fő alkatrészét alkotják az illatszergyártáshoz használt aetherikus olajoknak, úgylátszik két ciklusos gyűrűt tartalmaznak és a cymolhoz közel állanak. — Újabb időben azonban még olyan $C_{10}H_{16}$ képletű terpéneket is tanulmányoztak, melyek a valódi terpé-

nektől abban különböznek, hogy nyilt láncúak. Ez utóbbiakat olefines terpéneknek nevezik.

A kámforok a terpénnel izomer szénhidrogénnek: a *camphénnek* $C_{10}H_{16}$ hydroszármazékai.

A valódi terpének, tiszta állapotban, színtelen, erős fénytörésű folyadékok; kellemes szagúak és vízgőzzel átdesztillálhatók. Igen sok terpén optikailag aktiv. Némelyek közülök könnyen polimerizálódnak, levegőn könnyen oxidálódnak s ekkor gyantaszerű testekké válnak. Oxidációkor benzolszármazékok is keletkeznek belőlük; így pl. a terpentinolajból jóddal: cymol, salétromsavval pedig: toluylsav és terephtálsav képződik. Némely két, mások négy hidrogénatommal addició útján egyesülnek; előbbiek tehát a cymol $C_{10}H_{14}$ dihydroszármazékainak tekinthetők. Hasonló módon egyesülnek a halogén elemekkel is. Rendszerint három csoportba osztják őket.

a) Terpéno-csoport vagy olefines terpének.

Ide tartozik pl. a *myrcén* $C_{10}H_{16}$ (fp. = 67°), *linaloolén* $C_{10}H_{18}$ (fp. = 167°), melynek alkoholja a *linalool* $C_{10}H_{18}O$ a levendula-, bergamott-, linaloé-olajban stb. található.

b) Terpán- vagy menthán-csoport.

E csoportba tartozó terpének négy brómatommal vagy két molekula haloidsavval képesek egyesülni, de nem egyesülnek az N_2O_3-csoporttal, mint némely más terpének. Legfontosabb közöttük a *limonén* $C_{10}H_{16}$, melynek három optikai módosulatát ismerjük. A jobbraforditó: ú. n. *d-limonén* v. *citrén*, mely a narancs-, citrom-, bergamott-, kömény- stb. olajban található, a *balraforditó-* vagy *l-limonén* pedig a tűlevelek és az orosz borsmenta olajában, végül az *inaktiv limonén* vagy *cinén*, a cinavirág (Artemisia cina) illó olajában (oleum cinae) fordul elő.

E csoportba tartozó secundäralkohol: a *menthol* (menta-kámfor) $C_{10}H_{19}OH$, mely kristályos tömeg (op. = 42°) s fő alkatrésze a borsmenta-olajnak (Mentha piperita). Ugyancsak e csoportba tartozó kétvegyértékű alkohol a *terpin* $C_{10}H_{18}(OH)_2$, melynek oxidja a *cineol* $C_{10}H_{18}O$ számos aetherikus olajban (cina, kajeput, rozmarin, eucalyptus stb.) található.

E secundär alkoholokból oxidációkor a megfelelő ketonok származnak, így a mentholból (chrómsavval) *menthon* $C_{10}H_{18}O$ képződik.

c) Camphán-csoport.

E csoportba tartozó izomer szénhidrogének a $C_{10}H_{16}$ képletű: *camphén* és *pinén*. Előbbi az egyetlen ismeretes szilárd terpén. Utóbbi főalkatrésze a különféle tűlevelűek, kiváltképen pedig: a *pinus-félékből* készült terpentinolajoknak. E fákból kifolyó gyantanedvet, mely a gyantának terpentinolajban való oldata, általánosan terpentinnek nevezik. Ebből a *terpentinolajat* vízgőzzel való desztillálással készítik, amikor a gyanta (kolofonium) visszamarad. A terpentinolaj vízben oldhatlan, de alkohollal elegyíthető (fp. = 158—160 °); a ként, kaucsukot, foszfort feloldja és firniszek, továbbá olajfestékek készítéséhez használják.

E csoportba tartozó egyvegyértékű alkohol: a *borneokámfor* (borneol) $C_{10}H_{17}OH$ (op. = 203 °), mely a természetben háromféle módosulatban található. Borneo- és Sumatra-szigeten tenyésző fa (Dryobalanops Camphora) törzsének repedéseiben van lerakódva. Mesterségesen a közönséges kámforból nátriummal való redukció útján készül. A japánkámforhoz hasonló s igen könnyen szublimálható. Szaga hasonlít a közönséges kámforéhoz, de egyúttal a bors szagára is emlékeztet. Oxidációkor *közönséges* (japán) *kámforrá* válik $C_{10}H_{16}O$, mely ketonszerű vegyület. A kámforfa (Laurus camphora) hézagaiban és hasadékaiban található s abból vízgőzzel való desztilláció útján kapják és szublimálással tisztítják. Könnyen illó (op. = 175 °), orvosságul s az iparban (celluloid készítéséhez) használják. A közönséges kámfornak több halogén, nitrogén, alkyl stb. származékát ismerjük. A belőle származó savak közül megemlítjük a *kámforsavat* $C_8H_{14}(COOH)_2$, mely kámforból képződik salétromsavval való főzéskor és ebből tovább oxidálva *kámforonsav* (trimethyltricarballylsav (l. ott) keletkezik.

d) Gyanták.

A terpénekkel közeli viszonyban álló testek, melyek a terpénekkel együtt némely növények váladékában találhatók. A gyantáknak terpentinolajos sűrű oldatát (terpentinek) *balzsamoknak* is nevezik. A tulajdonképeni gyanták különféle

ú. n. gyantasavaknak az elegyei, melyeknek *K*- és *Na*-sóját gyantaszappanoknak nevezik. A gyantákból KOH-dal való összeolvasztáskor különféle benzolvegyületek (resorcin, phloroglucin stb.) képződnek. A gyantákhoz sorolható a *gummilakk* (kelet-indiai fügefa nedve), melyből a pecsétviasz és a firniszekhez való sellak készül; a *borostyánkő*, mely borostyánkősavon kivül két gyantasavból és illó olajból áll, továbbá a *guttapercha* és a *kaucsuk*. Utóbbi a braziliai Siphonia elastica és az indiai Ficus elastica beszáradt tejnedve, melyből kénezéssel (S_2Cl_2, CS_2) a rugalmas, ú. n. vulkanizált kaucsuk készül.

IV. Több gyűrűs áromás szénhidrogének és származékaik.

Valamint az álifás szénhidrogénekben a hidrogén szénhidrogén-gyökökkel (alkyl) helyettesíthető, aképen a benzolban a hidrogén nemcsak alkylgyökökkel, hanem benzolszénhidrogén-gyökökkel (phenyl, tolyl stb.) is pótolható, amikor ú. n. *phenylbenzolok* származnak. Az álifás szénhidrogénekben továbbá több hidrogénatom is helyettesíthető benzolmaradékkal, amikor ú. n. *polybenzolok* keletkeznek. Ilyen phenylbenzolok pl.

diphenyl: $C_6H_5 . C_6H_5$, phenyltolyl: $C_6H_5 . C_6H_5(CH_3)$ stb.

és polybenzolok a

diphenylmethán: $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!> CH_2$ triphenylmethán: $(C_6H_5)_3CH$ stb.

E csoportba sorolják az ú. n. kondenzált aromás szénhidrogéneket is.

1. Phenylbenzolok.

Diphenyl (phenylbenzol) $C_6H_5 . C_6H_5$ (op. = 75 °). Kis mennyiségben előfordul a kőszénkátrányban, képződik akkor is, ha benzolgőzt izzó csövön vezetünk keresztül. Származékai közül fontos a *benzidin* (diamidodiphenyl) $(\overset{4}{N}H_2)C_6H_4 . C_6H_4(\overset{4}{N}H_2)$ (op. = 122 °), melyet gyárilag ázobenzolból redukcióval készítenek s belőle különféle festékeket állítanak elő.

2. Polybenzolok.

Diphenylmethán (benzylbenzol) $(C_6H_5)_2CH_2$. Képződik benzylchloridból és benzolból zinkpor behatására. Narancsszagú szilárd test (op. = 26 °), melyből a CH_2-gyök hidrogénjének OH-gyökkel való helyettesítése útján alkohol ú. n. *benzhydrol* (diphenylcarbinol) $(C_6H_5)_2CH(OH)$ keletkezik. Ennek oxidációja folytán pedig *diphenylketon* (benzophenon) $(C_6H_5)_2CO$ képződik (fp. = 307 °).

Triphenylmethán $(C_6H_5)_3CH$. Fontos szénhidrogén, mert amidszármazékai (rosanilin, malachitzöld, aurin stb.) becses festékek. Belőle és homologjaiból oxidációkor tert. alkoholok, ú. n. *carbinolok* származnak. A triphenylmethánnak triamidoszármazéka a *triamidotriphenylmethán* (paraleukanilin):

$$\begin{array}{l} (NH_2)C_6H_4\diagdown \\ (NH_2)C_6H_4\text{—}CH \\ (NH_2)C_6H_4\diagup \end{array}$$

melynek carbinolja az ú. n. *pararosanilin*:

$$\begin{array}{l} NH_2 . C_6H_4\diagdown \\ NH_2 . C_6H_4\text{—}C(OH) \\ NH_2 . C_6H_4\diagup \end{array}$$

Ha pedig az előbb említett triamidotriphenylmethán egyik C_6H_4-gyökében egy hidrogénatomot CH_3-gyökkel helyettesítünk, e vegyületnek homologja a *triamidodiphenyltolylmethán* (leukanilin):

$$\begin{array}{l} NH_2 . C_6H_4\diagdown \\ NH_2 . C_6H_4\text{—}CH \\ NH_2 . C_6H_3 . CH_3\diagup \end{array}$$

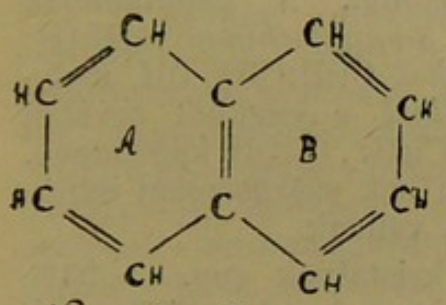
származik, melynek carbinolja (a CH-gyökben a hidrogént OH-val pótolván): a *rosanilin*. — Mindkét rosanilin igen fontos bázis, mivel különféle savakkal alkotott sóik igen szép színű festékek. A jól ismert *fukszin* az említett két rosanilinnak sósavas sójából áll és vízben gyönyörű vörös színnel oldódik.* E festéket nyers anilinból készítik különféle oxidáló anyagokkal. E célra arzénsavat is szoktak használni, ezért a nyers fukszin néha arzéntartalmú. A rosanilineknek alkylszármazékai szintén fontos bázisok, mivel ezeknek sói szintén szép festékek (kristályviola, dahlia, methylzöld stb.).

* A fukszin festőképessége olyan nagy, hogy oldatának egy cseppje fehér alapon észrevehetően rózsaszínű, noha benne a fukszin mennyisége körülbelül 0.00,000,002 gr.

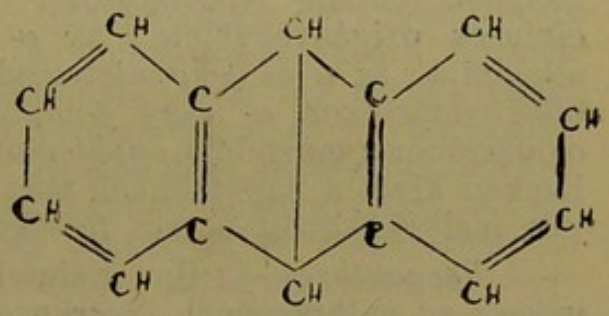
A triphenylmethán carbinoljának $(C_6H_5)_3C(OH)$ lactonjából: a diphenylphtalidból származnak az ú. n. *phtaleinek*, melyek közül a *phenolphtaleint* $C_{20}H_{14}O_4$ a lúgok és savak titrálásánál indikátorul alkalmazzák, mivel oldata a híg lúgok egy cseppjétől is már rózsaszínű lesz s e szín savaktól eltünik. Hajtó hatása miatt gyógyszerül is használják (Purgo).

V. Kondenzált áromás szénhidrogének.

Két vagy több benzolgyűrű egyesülése folytán olyan áromás szénhidrogének származnak, melyekben két vagy több közös szénatom van. Ilyen pl. két közös szénatommal, a két benzolgyűrűből álló *naphtalin* és négy közös szénatommal, a három benzolgyűrűből álló *anthracén* és a vele izomer, de más szerkezetű *phenanthrén*. A két előbbinek elfogadott szerkezeti képletét a következő rajz mutatja:



Naphtalin $C_{10}H_8$



Anthracen $C_{14}H_{10}$

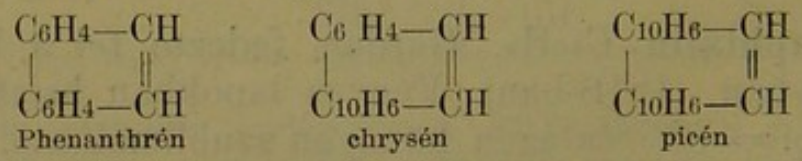
Naphtalin $C_{10}H_8$. Garden fedezte fel a kőszénkátrányban (1816-ban). Fényes lapokban kristályosodik (op. = 79°) és igen könnyen szublimálható. Sajátságos szaga van. Aetherben vagy forró alkoholban könnyen oldódik. Sajátságai általában véve a benzolhoz hasonlók. A hidrogénatomok benne ugyanis ugyanazon gyökökkel (Cl, OH, NO_2, NH_2 stb.) helyettesíthetők, mint a benzolban. Csakhogy míg a benzolból csak egy monoszármazék, addig a naphtalinból már két izomer monoszármazék keletkezhet. E monoszármazékok közül α-val szokás jelölni azokat a vegyületeket, melyekben a két közös szénatommal közvetlenül összekötött hidrogénatom (a rajzban tehát a két felső és két alsó csúcson lévők valamelyike)

van helyettesítve és β-val, melyekben a közös szénatomokkal össze nem kötött hidrogénatom (a rajzban tehát a bal és jobb oldalon lévő 2—2 hidrogénatom valamelyike) van pótolva. Könnyen belátható, hogy a szénatomok e különböző helyzete miatt a *di*- és *tri*-származékok száma jóval több, mint a benzolnál.

A naphtalinnak fontosabb származékai: az α- és *β-nitronaphtalin* $C_{10}H_7NO_2$, melyekből redukciókor (hasonlóan, mint a nitrobenzolból) α- illetve *β-amidonaphtalin* származik. Az *α-amidonaphtalin* (α-naphtilamin) $C_{10}H_7$-α-NH_2 (op. = 50°), levegőn megvörösödik s kellemetlen szúrós szagú; a *β-amidonaphtalin* (β-naphtilamin) $C_{10}H_7$-β-NH_2 (op. = 112°) pedig szagtalan.

A naphtalinból szintén α- és β-sulfosav $C_{10}H_7 . SO_3H$ származik. Ezekből KOH-dal való összeolvasztáskor (hasonlóan, mint a benzolsulfosavból) a phenolnak megfelelő: *α-naphtol* $C_{10}H_7$ α-OH (op. = 94°), melynek oldatában ferrichloridtól ibolya színű pölyhös csapadék és *β-naphtol* $C_{10}H_7$-β-OH képződik, melynek oldata ferrichloridtól megzöldül. A naphtalinnak ciklusos oxigénvegyülete: az α- és *β-naphtochinon* $C_{10}H_6O_2$; alkoholja: az α és *β-naphtobenzylalkohol* $C_{10}H_7CH_2 . OH$, melyből oxidációkor α- vagy *β-naphtaldehyd* s ezekből további oxidációkor a megfelelő *naphtoésavak* $C_{10}H_7 . COOH$ képződnek. Ezeken kivül a naphtalinnak még igen sok származékát ismerjük, melyek között becses festékek is vannak.

Phenanthrén $C_{14}H_{10}$. Színtelen kristályok (op. = 99°), izomer az anthracénnel. Szerkezete három kondenzált benzolgyűrűből áll, de az alábbi képlettel is szokás jelölni. Hozzá hasonló szerkezetű a *chrysén* és a *picén*:



A chrysén tiszta állapotban ibolyás színben fluoreszkáló, ezüstfehérszínű levélkékből áll, tisztátalan alakban aranysárga színű, melynek görög neve után nevezték el. A kőszénkátránynak magasforráspontú részletében található.

Fluorén v. diphenylénmethán $\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!>\!CH_2$ ibolyás színben fluoreszkáló, színtelen kristályok (op. = 113°).

Az említett szénhidrogéneknek néhány származékát is ismerjük.

Anthracén $C_{14}H_{10}$. Izomer a phenanthrénnal. Színtelen egyhajlású prizmákban kristályosodik és szép kékesen fluoreszkál; forró benzolban könnyen oldódik.

Nagyobb mennyiségben a kőszénkátrányban található. — Az anthracénben a hidrogén alkoholgyökkel (CH_3) helyettesíthető, továbbá halogénekkel, nitro (NO_2) és amidgyökkel (NH_2) stb., amikor a megfelelő α- és β-származékok keletkeznek. Chinonja: a *diphenylén-diketon* (anthrachinon) $C_6H_4(CO)_2C_6H_4$, mely sárga szublimálható tűkből áll s képződik az anthracénnek chrómsavval való oxidációjakor is. Az anthrachinonnak dioxyszármazéka: az *alizárin* (dioxyantrachinon) $C_{14}H_6O_2(OH)_2$, mely narancssárga tűkben szublimálódik (op. = 290°) és lúgokban szép biborpiros színnel oldódik. Oldatában alum. és ónsóktól: vörös, ferrosóktól: fekete, chrómsóktól: barnás ibolya válmány, ú. n. alizárinlakk (Krapplack) képződik. E sajátságát a kelmefestésben alkalmazzák. Az alizárin fő alkatrésze a festő buzér (Rubia tinctorum) festő anyagának.

E növény gyökerében tulajdonképen az úgynevezett *ruberythrinsav* $C_{26}H_{28}O_{14}$ van, (egy glycozid, azonos a Morinda centrifoliában található *morindin*-nal), mely híg savak, lúgok, vagy a buzérgyökérben található enzym behatása folytán szőllőcukorra és alizárinra bomlik. Ezen alapult az alizárinnak régi előállitásmódja. Manapság az alizárint anthracénből gyártják. Az alizárinnak nitroszármazéka szép narancssárga színű, melyből glycerinnel és kénsavval való főzéssel az úgynevezett *alizárinkék* készül. Az anthrachinonnak trioxyszármazéka: a *purpurin* $C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_3$, mely alizárin mellett szintén a buzér gyökérben található. Forró vízben, lúgokban, alkoholban szép vörös színnel oldódik. Az alizárint és különféle származékait, úgyszintán a purpurint is a kelmefestésben használják.

VI. Glükozidok.

A növényországban található vegyületek, melyeknek jellemző sajátságuk, hogy enzymek, továbbá savak vagy lúgok behatására úgy bomlanak, hogy az egyik termék mindig szőllőcukor (nevüket is innen kapták), a másik pedig valamely más vegyület. Némelyekből azonban izodulcit vagy rhamnóz képződik, ezeket ezért *pentozidoknak* is nevezik. Fontosabb glükozidok: az *amygdalin* (l. a hydrogéncyánidnál); a *myronsavaskálium* (sinnigrin) (l. allylizothiocyánátnál); a *salicin* $C_6H_{11}O_5 . O . C_6H_4CH_2OH$, mely a fűzfa-félék kérgében

és leveleiben található s melyből a ptyalin vagy az emulsin behatására cukor és saligenin képződik:

$$\underset{\text{salicin}}{C_6H_{11}O_5 . O . C_6H_4CH_2OH} + H_2O = \underset{\text{szőllőcukor}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{saligenin}}{HO . C_6H_4 . CH_2OH}$$

továbbá a toboztermő-félék nedvében található: *coniferin* $C_{16}H_{22}O_8$ és a piros gyűrűvirágban (Digatalis purpurea) előforduló: *digitálin* $C_{35}H_{56}O_{14}$ (?). melyet szívbajokban gyógyszerül használnak. És ezeken kivül több más glükozid.

VII. Keserű anyagok és természetes festékek.

Némely növényekben bizonyos keserűízű vegyületek találhatók, melyeknek szerkezetét azonban közelebbről nem ismerjük. Ilyen pl. az aloé-félék nedvében előforduló: *aloin* $C_{16}H_{15}O_7$, melynek erős hashajtó sajátsága van; a cina-virágban (Artemisia cina és santonica) található: *santonin* $C_{15}H_{18}O_3$, mely hatásos féreghajtó és a kőrisbogárban előforduló: *cantharidin* $C_{10}H_{12}O_4$, mely a bőrön hólyagot húz („vizikátor").

A természetes festőanyagok között több olyant ismerünk (alizárin, indigo, euxanthinsav stb.), melyeket mesterségesen is készitenek, de némely növényekben található még sok olyan festőanyag, melyeknek szerkezetét nem ismerjük. Ilyenek pl. a Caesalpinia echinata-ban található *brazilin* $C_{16}H_{14}O_5$; a *curcumin* (Curcuma longa-ban) $C_{21}H_{20}O_6$, mely lúgoktól tudvalevőleg vörösbarna színű lesz; a *hämatoxylin* $C_{16}H_{14}O_6$ (Haematoxylon campechianum), mely lúgoktól ibolyakék színű lesz; *chlorophyll* (levélzöld), melynek a növények asszimilációjában olyan fontos szerepe van. Továbbá a kaktusz-féléken élősködő bibortetű nőstényeiben (Coccus-cacti, cochenille) előforduló: *karminsav* $C_{22}H_{23}O_{13}$ (?), melyből igen szép pirosszínű festék készül.

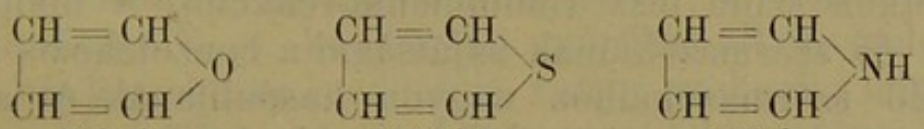
Harmadik rész: Heterociklusos vegyületek.

A második rész bevezetésében említettük, hogy azokat a ciklusos vegyületeket, melyeknek zárt láncát nem azonos (mint pl. a benzolban, a naphtalinban, stb.), hanem különböző atomok alkotják, *heterociklusos* vegyületeknek nevezik. Ezeket a gyűrűt alkotó atomok számától és a bennük lévő nem azonos atomoktól függően, különböző csoportokba osztják, melyekbe sok

fontos vegyület tartozik. Heterociklusos vegyületek tulajdonképen azok is, melyekről már az első részben is szólottunk. Ilyenek voltak pl.: az aethylénoxid, tricyán, lactidok és lactonok, borostyánkősavanhydrid, succinimid stb., melyek az ú. n. három-, illetve négytagú heterociklusos vegyületek.

1. Öttagú heterociklusos vegyületek.

Ezeket ismét két csoportba sorolják: egyikbe tartoznak azok, melyeknek zárt láncában csak egy atom nem azonos a többivel. Ezeknek képviselői:



furfurán thiophén pyrrol

A másik csoportba pedig azokat sorolják, melyekben két vagy több nem azonos atom van.

a) Furfurán-csoport.

Furfurán vagy **furán** C_4H_4O. Vízben oldhatatlan, sajátságos szagú folyadék (fp. = 32°), melyet Limpricht állított elő (1870) először a pyronyálkasav (báryum sójának) hevítésekor: $C_4H_3O . COOH = C_4H_4O + CO_2$. Sósav igen erélyesen hat reá. Gőzétől a sósavval megnedvesített fenyőforgács megzöldül. Na-mal hidrogént nem fejleszt, ami azt bizonyítja, hogy az oxigén nem hydroxyl alakban van benne.

Furfuralkohol $C_4H_3O . CH_2OH$ szirupszerű folyadék, mely sósavtól megzöldül és furfurolból készíthető.

Furfurol v. **furol** $C_4H_3O . CHO$. A pyronyálkasav aldehydje színtelen, levegőn megbarnuló, áromás szagú, mérges folyadék (fp. = 162°), mely képződik a korpa (furfur), fa, cukor és legtöbb szénhydrátnak kénsavval való desztillációjakor. Előfordul rendesen a nyers szeszben is. Sajátságai az aldehydekéhez hasonló; ezért hydrosulfitekkel egyesül s nátriumamalgam hatására furfuralkohollá lesz.

Furfuráncarbonsav (pyronyálkasav) $C_4H_3O.COOH$. Szilárd test, op. = 134°, mely az előbbiből képződik

oxidáció folytán. Már Scheele (1780) észlelte, hogy a nyálkasav desztillációjakor képződik, de összetételét Pelouze (1834) és szerkezetét Baeyer állapította meg.

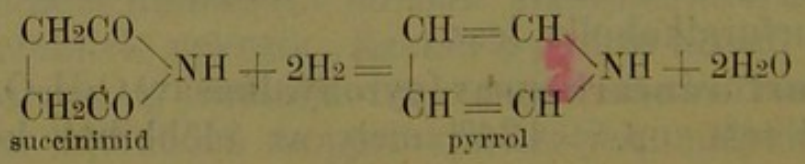
A felsorolt vegyületeknek több származékát előállították.

b) Thiophén-csoport.

Thiophén C_4H_4S. A furfuránhoz hasonló szerkezetű, de benne az oxigén helyét kén foglalja el. Színtelen, benzolhoz hasonló szagú folyadék (fp. = = 84°). Tömény kénsavval és kevés isatinnal elegyítve sötétkék színű lesz (indophenin-reakció). A thiophénnek és származékainak sajátságai a benzoléhoz s megfelelő szérmazékaihoz nagyon hasonlítanak és a kőszénkátrányban találhatók. A thiophénben ép úgy, mint a benzolban a hidrogén helyettesíthető halogénekkel, OH, NO_2, NH_2, CH_3 stb. gyökökkel és e származékainak sajátságai is, a nekik megfelelő benzolszármazékok sajátságaihoz nagyon hasonlók.

c) Pyrrol-csoport.

Pyrrol C_4H_5N. Mint előbb láttuk, szerkeze olyan négy szénatomból álló lánc, melyet az imid NH-csoport kapcsol össze. Színtelen, chloroformhoz hasonló szagú folyadék, mely a levegőn megbarnul (fp. = 131°). Előfordul a kőszénkátrányban és a csontok száraz desztillációjakor kapott olajban (Dippel-féle állati olaj, oleum animale), továbbá a bitumenes palák desztillációs termékeiben. A pyrrol a sósavval megnedvesített fenyőforgácsot élénk tűzvörösre festi. Nevét a tűz görög neve után kapta. Sajátságai is egyrészt a secundär aminekéhez (47. lap), másrészt a phenolokéhoz hasonló, a mennyiben benne az imidgyök hidrogénje *K*-mal helyettesíthető. Mesterségesen többféle módon készíthető, így a succinimidnek redukciója (zinkporral desztillálva) útján is:



A pyrrolban az imidgyök hidrogénje alkylgyökökkel (CH_3 stb.) helyettesíthető, a mikor a pyrrol homologjai származnak, de helyettesíthetők a többi hidrogénatomok is ugyancsak alkylgyökökkel, továbbá halogénekkel, nitrogyökkel, ázo- és diázo-csoporttal stb. A pyrrol zinkpor és ecetsavval való redukciókor, két hidrogénatommal egyesülvén, *dihydropyrrollá* vagy *pyrrolinná* $\begin{matrix} CH = CH \\ | \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} > NH$ alakul át.

A furfurán, thiophén és a pyrrol, a benzollal és naphtalinnal ú. n. kondenzált gyűrűket alkot, melyekben két-két közös szénatom van s ezeknek mind a négy vegyértéke egymás között van lekapcsolva. Egy benzol és egy furfurangyűrű kondenzációja folytán származik: a *benzofurfurán* v. *cumáron* C_8H_6O; egy benzol- és egy thiophen-gyűrűből: a *benzothiophén* C_8H_6S; egy benzol- és egy pyrrol-gyűrűből pedig: a *benzopyrrol* v. *indol* C_8H_7N,* melyeknek több homologját és ezeknek több származékát ismerjük. Közöttük legfontosabb az *indol*, mert ennek származéka a becses indigófesték.

Indol $C_6H_4 < \begin{matrix} CH \\ NH \end{matrix} > CH$. Fényes levélkékben kristályosodik (op. = 52°), sajátságos, bélsárra emlékeztető szagú; gőze a sósavval és alkohollal megnedvesített fenyőforgácsot cseresznyepirosra festi. Készíthető indigókékből, továbbá o-amidochlórstyrolból is nátriumalkoholáttal és képződik a fehérjefélék, úgynevezett pankreásrothadásnál vagy ha azokat KOH-dal összeolvasztjuk. Egyik methylszármazéka: (homologja) a *β-methylindol* vagy *skatol* $C_8H_5(CH_3)NH$, mely kevés indol mellett a bélsárban is előfordul, s a fehérjefélékből az említett módon képződik. Az

* Ezeknek szerkezeti képleteit úgy szerkeszthetjük meg, ha a benzolgyűrűhöz (15. lap) hozzá illesztjük a furfurán, thiophén, illetve a pyrrol szerkezetét úgy, hogy a benzolsémának 2 és 3-mal jelölt szénatomja közös legyen a furfurán stb. két szénatomjával.

indolnak oxy-származéka: az *indoxyl* v. *β-oxyindol* $C_8H_6(OH)N$, mely olajszerű test és kevésbé állandó. (Úgy származik az indolból, ha annak C_6H_4-hez kapcsolt CH csoportjában a hidrogént OH-lal helyettesítjük.) A levegőn lassacskán magától oxidálódik, gyorsabban ferrichloridtól, amikor *indigókék* képződik:

$$2C_8H_7ON + 2O = 2H_2O + (C_8H_5ON)_2 \text{ (indigókék).}$$

Az indigó-növényben előforduló ú. n. *indicán*, melyből az indigókék képződik, valószinűleg az indoxylnak glükozidja.

Isatin $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>CO$. (Az isatinsav lactamja.) Képződik az oxyindol és az indigó oxidációjakor. Az isatinből (isatinchloridból) redukciókor indigó keletkezik.

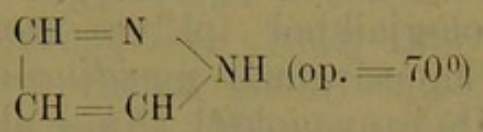
Indigókék (indigotin, indigó) $(C_8H_5ON)_2$. Főalkatrésze a kereskedésbeli indigónak, melyet főképen az Indigóferák családjába tartozó növényekből (Indigofera tinctoria) gyártanak. Az eljárásnak rövid foglalatja abban áll, hogy az indigó-növényeket vízben több óráig áztatják (csávázzák), amikor erjedés folytán, mint említettük, az indicán indigókékre és egy cukornemű testre bomlik. Erjedés befejeztével a sötétsárga színű folyadékot más tartályba eresztik s azt a belegázoló munkások nádbotokkal vagy lapátokkal folytonosan kavarják, hogy a folyadékot minél több levegő érje. Ilyenkor az indigókék kiválik, melyet különféle eljárásokkal tisztítanak meg. Újabb időben Németországban mesterségesen szintézis útján is készítik az indigót az oxyindolnak oxidációja, vagy az isatinnak redukciója útján. (Ezenkivül ismeretes más szintézise is.)

Az indigó sötétkék színű por, mely dörzsöléskor vörösréz fényt kap; hevítéskor hasonló színű prizmákban szublimálódik. A közönséges oldószerekben oldhatatlan, de feloldódik forró anilinben és paraffinben, továbbá füstölő tömény kénsavban, amikor indigómonó- és disulfosavvá lesz, mely utóbbi vízben köny-

nyen oldódik. Az indigó lúgos folyadékban redukáló anyagoktól (vasgálic, cinkpor, ónchlorid stb.) indigófehérré $C_{16}H_{12}N_2O_2$ lesz, mely a levegőn oxidáció folytán gyorsan indigókékké változik. E reakciót a kelmefestésben is felhasználják. A megfestendő szövetet ugyanis indigófehér-oldatban (csáva) áztatják s azután a levegőn megszárítják, amikor a fonalak belsejében is kiválik a kék festőanyag.

2. Öttagú heterociklusos vegyületek több nemazonos atommal.

Az ide tartozó vegyületeket több csoportba sorolják és közös néven *ázol*-oknak nevezik. Ezeket legegyszerűbben a furfurán, thiophén és pyrrolból úgy vezethetjük le, ha azokban a methenylcsoportokat (CH) nitrogénekkel helyettesítjük. Közöttük fontosabb a pyrrolból (egy CH-gyöknek nitrogénnel való helyettesítése révén) levezethető: *pyrázol*



melynek több homologját és származékát előállították. E származékai úgy keletkeznek, ha a pyrázolban a hidrógénatomokat alkylgyökökkel (homologjai) vagy halogénekkel, nitro-, amid-, stb. gyökökkel helyettesítjük. A pyrázolból ($C_3H_4N_2$) hidrogén felvétele folytán: *dihydropyrázol* vagy *pyrázolin* $C_3H_6N_2$,* s ebből oxidációkor *pyrázolon* $C_3H_4ON_2$* keletkezik, melyben a hidrogénatomok szintén pótolhatók különféle gyökökkel. A pyrázolonnak dimethyl- és phenilszármazéka a *phenyldimethylpyrázolon* vagy *antipyrin* $C_3H(C_6H_5)(CH_3)_2ON_2$,* mely erős egysavú bázis. Salicylsavas sóját: a salipyrint s magát az antipyrint, mint igen hatásos antipyreticumokat (láz ellen) használják.

* E vegyületek a pyrázol származékai lévén, mind heterociklusos vegyületek, de azért leszármazásuk a közölt egyszerűbb képletek révén is megérthető.

3. Hattagú heterociklusos vegyületek.

Az ide tartozó vegyületek között legfontosabbak a *pyridinvegyületek*, a melyek sajátságaikban a benzolvegyületekhez sok tekintetben hasonlók. Így oxidáló anyagokkal szemben hasonlóképen nagyon ellenállók. És valamint a benzol homologjaiban pl. a methylbenzolban stb. oxidációkor a reakció mindig az oldallánczban (methylgyökben) megy végbe, hasonlóképen történik ez a pyridin methylszármazékaiban is. Indokolt tehát az, hogy a pyridin szerkezetét is a benzoléhoz hasonlónak tartjuk, vagyis olyan benzolgyűrűnek, melyben az egyik CH-gyök helyét egy nitrogénatom foglalja el.*

A pyridin és homologjai (pyridinek) a tertiär bázisok sajátságait mutatják, ennek folytán egy aequivalens savval egyesülnek sónemű vegyületekké. Platinachloriddal kettős sókat alkotnak, ami szintén jellemző sajátságuk. Savi hatású oxidáló anyagok (salétromsav, chrómsav) a pyridineket nem támadják meg, de homologjaikból (pl. a methylpyridinból) $KMnO_4$ oxidáló hatására már *pyridincarbonsavak* képződnek. Redukáló anyagoktól (Na + alkohol) hydrociklusos vegyületekké ú. n. *hexahydropyridinekké* változnak át. Mint a benzolnál említettük, az oldallánc helyzetétől függően különböző izomerjeik lehetnek. A pyridineket mesterségesen többféle módon készítik, általában véve a β-diketonvegyületeknek, aldehydeknek és ammoniának kondenzációja útján.

a) Pyridin-csoport.

Pyridin, C_5H_5N. Színtelen, sajátságos átható szagú folyadék (fp. = 115 °), mely előfordul a kőszénkátrányban is. Csontolajból (l. pyrrolnál) készítik, de előállítható bármelyik pyridincarbonsavból mészszel való desztillálás útján. Vízzel elegyedik; oldata lúgos kémhatású. Sósavval könnyen szétfolyó sóvá $C_5H_5N \cdot HCl$

* A pyridin sémáját rendszerint úgy rajzolják, hogy a N az alsó csúcson van (l. I. semát 141. lapon) s innen kezdve jobbra menve számozzák 1, 2, stb.-vel a szénatomokat.

egyesül, mely platinachloriddal nehezen oldódó kettős sót alkot.

A pyridint a chemiai iparban és kellemetlen undorító szaga miatt a technikai célokra szánt szesz denaturálására használják.

A pyridin homologjai: *methylpyridin* v. *picolin* $C_5H_4(CH_3)N$ (fp. = 130°); *dimethylpyridin* v. *lutidin* $C_5H_3(CH_3)_2N$ (fp. = 144°); *trimethylpyridin* v. *collidin* $C_5H_2(CH_3)_3N$ (fp. = 172°); stb. Halogénszármazékai a hidrogénatomoknak halogénekkel való helyettesítése utján keletkeznek. Sulfoszármazéka: a *pyridinsulfosav* $C_5H_4(SO_3H)N$, mely pyridinnek és füstölő kénsavnak egymásra hatásakor képződik. *Amidoszármazéka* $C_5H_4(NH_2)N$ a chlórpyridinnek és NH_3-nak egymásra hatásakor keletkezik. A phenoloknak megfelelő származéka: az *oxypyridin* $C_5H_4(OH)N$. A methylpyridinből $KMnO_4$-tal való oxidációkor *pyridinmonocarbonsav* v. *picolinsav* $C_5H_4N \cdot COOH$ (op. = 135°) keletkezik, melylyel izomer a *nikotinsav*.

E felsorolt vegyületeknek több stereoizomerjét és származékát ismerjük.

A pyridinből cink és sósavval való redukciókor hydrociklusos vegyület, a hexahydrobenzolnak megfelelő *hexahydropyridin* vagy *piperidin* $C_5H_{10}NH$ képződik, mely vízben könnyen oldható, borsszagú folyadék (fp. = 196°). Piperinsavval való vegyülete a borsban található.

b) Chinolin-csoport.

E csoportba tartozó vegyületeknek alapanyagát a *chinolin* C_9H_7N alkotja, mely egy benzol- és egy pyridingyűrű kondenzációja folytán jön létre, szerkezete tehát megfelel a naphtalinnak s attól csak abban különbözik, hogy az egyik magban egy CH-gyök helyét N foglalja el (l. 173. lapon). E felfogás helyességét igazolja az, hogy a chinolinnak és származékainak képződési módjai, sajátságai és izomerjei a naphtalinnal és származékaival megegyeznek.

Chinolin, C_9H_7N. Színtelen, erős fénytörésű folyadék, melynek sajátságos szaga van és erősen antiszeptikus hatású (fp. = 239°). Lúgos kémhatású, erős bázis, minek folytán savakkal szépen kristályosodó sókat alkot. A csontolajban, a kőszénkátrányban talál-

ható s képződik különféle alkaloidoknak KOH-dal való desztillálásakor. Rendesen nitrobenzolból és anilinból glycerinnel és kénsavval készül. A chinolinnak igen sok származékát ismerjük, melyek a pyridin megfelelő származékaihoz hasonlítanak. E származékai között egy pár szép színű festék is van.

A chinolinnal izomer az *izochinolin*, melynek szerkezete abban különbözik a chinolinétől, hogy benne a nitrogénatom az egyik benzolmagnak nem az alsó csúcsán, hanem a mellette lévő CH-gyök helyén van. Az izochinolinnak is igen sok származékát ismerjük.

Ezenkivül ismerünk még olyan kondenzált csoportokat is, melyek naphtalin és pyridin; anthracén és pyridin stb. kondenzációja folytán származnak. Ezek közül megemlítjük az *acridint* $C_{13}H_9N$, mely olyan anthracénnek tekinthető, melyben a közbülső gyűrű alsó csúcsán a CH-gyök helyét N foglalja el. Kristályos test (op. = 110°), melyből különféle festékek készülnek.

Alkaloidok.

Régebben e névvel jelölték meg a növényekben található mindazon N-tartalmú és bázis sajátságú testeket, melyek vegyületeikből lúgokkal kiválaszthatók s melyeknek az emberi és állati szervezetre igen erős hatásuk van. Igaz ugyan, hogy szerkezetüket csak részben ismerjük, de annyit már ma is állíthatunk, hogy az alkaloidok a pyridin, chinolin és az izochinolin származékainak tekinthetők, minek folytán pl. a régebben alkaloidnak tartott: betaint, theobromint, kaffeint ma már nem sorolják e csoportba, noha több reakciójuk a valódi alkaloidokéval megegyezik.

Az alkaloidok különféle gyógyszerül használt növényekben találhatók, melyekben a ható anyagot éppen az illető alkaloid képezi. Rendszerint két csoportba: *oxigénmentes* és *oxigéntartalmú* alkaloidokra osztják fel őket. Az előbbiek többnyire folyósak, míg az utóbbiak szilárd halmazállapotuak. Hevítéskor égett szőrszagot árasztva elbomlanak, mint legtöbb nitrogéntartalmú szénvegyület. Lúgos kémhatásuak, savakkal jól kristályosodó sókat alkotnak, mint a többi bázisok. Oldataik csersav-, jódos jódkálium-, foszformolybdän-

sav- és pikrinsavoldattal, továbbá a Nessler-féle kémlőszerrel csapadékot adnak.

1. Oxigénmentes alkaloidok.

E csoportba tartozó fontosabb alkaloidok: a bürökben (Conium maculatum) található *coniin* és a dohányban előforduló *nicotin*. Mindkettő pyridin származék.

Coniin, (*α-propylpiperidin*), $C_8H_{17}N$. Szintézisselaz *α*-allylpiridinből redukció* útján (alkoholos oldatban Na-mal) állítható elő. Az így kapott coniin abban különbözik a bürökből készített coniintól, hogy optikailag inaktiv, míg a természetes coniin a poláros fény síkját jobbra fordítja. Színtelen, kábító szagú folyadék (fp. = 167°) és rendkivül heves méreg.

Nicotin $C_{10}H_{14}N_2$, szintén rendkivül erős méreg, mely a különféle dohányfajták leveleiben különböző mennyiségben (0·6—8%) található. Általában véve a jobb fajtájú dohánylevelek nicotintartalma csekélyebb. Oldata a poláros fény síkját balra fordítja (fp. = 247°).

E csoportba tartozik még: a *spártein* $C_{15}H_{26}N_2$, mely a seprős zanótban (sárgás seprőke, Spartium scoparium) és a *pilocarpin* $C_{11}H_{16}N_2O_2$, mely a Pilocarpus pennatifolius leveleiben fordul elő. Utóbbi a nicotinhoz hasonló hatású méreg. Oxigéntartalmú ugyan, de úgy látszik szintén pyridinszármazék.

2. Oxigéntartalmú alkaloidok.

Az idetartozó alkaloidokat az illető növények szerint, melyben előfordulnak, különböző csoportokba osztják.

a) Solánum-félék alkaloidjai.

Atropin $C_{17}H_{23}NO_3$. Kristályos test (op. = 115°), mely a maszlagos nadragulyában (Atropa Belladonna) és a csattanó maszlagban (Datura Stramonium) talál-

* Redukciókor a pyridin hidrogénnel egyesülve piperidinné, az allyl oldallánc pedig propyllá változik.

ható s azokból is készül. Rendkivül mérges, a pupillát kitágítja. Inaktiv. Sósavval vagy barytvízzel főzve *tropinra* (piperidin-származék) és *tropasavra* (phenylhydracrylsav) bomlik.

Hyoscyamin, izomer az atropinnal. Kálilúggal hevítve részben atropinra alakul át. A bolondító belendekben (Hyoscyamus niger) fordul elő.

b) Coca-alkaloidok.

Cocain $C_{17}H_{21}NO_4$. Kristályos test (op. = 98°), mely a coca-levelekben (Erythroxylon coca) található. Hatásos, helyileg érzéstelenítő szer, melyet coca-levelekből készítenek. Sósavval főzve benzoésavra, methylalkoholra s ú. n. ecgoninra (tropincarbonsav) bomlik.

c) Chinakéreg alkaloidjai.

A chinakéregben (cortex Chinae) csersavan és chinasavan kivül több alkaloidbázis fordul elő; a többek között chinin, cinchonin, chinidin (conchinin) és cinchonidin, melyek közül legfontosabb a malariának, váltóláznak stb. betegségeknek ez idő szerint leghatásosabb gyógyszere a:

Chinin $C_{20}H_{24}N_2O$. Alkoholból vagy aetherből selyemfényű tűkben kristályosodik (op. = 117°), mely az ú. n. királykéregben (China regia) aránylag legnagyobb mennyiségben (2—3%) található s abból is készül. Erősen keserű ízű, kétsavú bázis, mely egybázisú savakkal ennek folytán kétféle sókat alkot. Sóinak oldata szép kék színben fluoreszkál. Oldata chlórvíztől és ammonia fölöslegétől szép smaragd-zöld színű lesz.

Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$, kiváltképen a szürke chinakéregben fordul elő; az előbbihez hasonló, de gyengébb hatású.

d) Strychnos-félék alkaloidjai.

Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2$ a *brucinnal* $C_{23}H_{26}N_2O_4$ együtt a Strychnos nux vomica (ebvész-mag) és az

Ignác-babban (Strychnos Ignatii) található. A *strychnin* (op. = 284°) rendkivül heves méreg, s oldata még igen nagy higításban is erősen keserű izű. Egysavú bázis. sói jól kristályosodók. A *brucin* valamivel gyengébb hatású az előbbinél. Salétromsavban szép vörös színnel oldódik. Készítésük az említett növények magvaiból történik.

c) Opium alkaloidjai.

A keleti mák-félék (Papaver somniferum) megsértett zöld toktermésének kifolyó és beszárított nedvében: az *opiumban*, meconsav és meconin mellett több alkaloid fordul elő, ú. m. morphin, codein, thebain, papaverin, nárcotin, nárcein stb., melyek közül a három utolsónak a szerkezetét is ismerjük.

Morphin $C_{17}H_{17}(OH)_2NO$. Alkoholból apró prizmákban kristályosodik. Keserű ízű s csekély mennyisége már igen hatásos fájdalomcsillapító és altató szer. Egysavú bázis; sói közül leginkább a sósavas morphint használják. Cinkporral desztillálva phenanthrén mellett, pyrrol, pyridin és chinolin képződik belőle.

Ha a morphint tömény sósavval 140—150°-ra hevítjük, víz kiválása folytán *apomorphin*-ná $C_{17}H_{17}NO_2$ lesz, mely heves hányást okozó erős méreg.

E csoportba tartoznak még a: *Codein* (methylmorphin) $C_{17}H_{17}(OCH_3)(OH)NO$; *thebain* $C_{17}H_{15}(OCH_3)_2NO$; *papaverin* $C_{20}H_{21}NO_4$; *narcotin* $C_{22}H_{23}NO_7$; *narcein* $C_{23}H_{27}NO_8$. Ezek közül a narcotin a morphin után a legnagyobb mennyiségben található az opiumban és szerkezete is legjobban ismeretes.

A többi alkaloidok közül megemlítjük még a *hydrastint* $C_{21}H_{21}NO_6$, mely a Hydrastis canadensis gyökerében és a *verátrint* $C_{32}H_{49}NO_9$, mely a fehér zászpa (prüsszentőfű, Veratrum album) gyökerében fordul elő. Erős méreg, melynek szaga rendkivül heves tüsszentést okoz.

Betűrendes név- és tárgymutató.

WELLCOME LIBRARY INSTITUTE

Zroda (Rzym)

Józef 30-43.

Kto kiedy 2-4

Byrdy

Kołkowski vol. 5

00

Rachat

10 zł

Tapete

Nr 1