

EGYETEMI KÖNYVTÁR

OLVASÓTERME
SZEGEDEN

55388

Dr.

D.

783.

ÉRTEKEZÉSEK

ERMÉSZETTUDOMÁNYOK KÖRÉBŐL.

KIADJA A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA.

A III. OSZTÁLY RENDELETÉBŐL

SZERKESZTI

SZABÓ JÓZSEF,

OSZTÁLYTITKÁR

VIII. KÖTET. IV. SZÁM. 1877.

VIZSGÁLATOK

A

FULMINÁTOK (DURRSÁVVEGYEK)

VEGYALKATA FELETT.

Dr. STEINER ANTAL

LŐCSEI TANÁRTÓL.

(A III. osztály ülésén 1877. márczius 5. bemutatta dr. Than K.)

Ára 20 kr.

BUDAPEST, 1877.

A M. TUD. AKADÉMIA KÖNYVKIADÓ-HIVATALA.

(Az Akadémia épületében.)



É R T E K E Z É S E K

a természettudományok köréből.

Első kötet. 1867—1870.

I. Az Ozon képződéséről gyors égéseknél. — A polhorai sósforrás vegyelemzése. *Th an.* 12 kr. — II. A közép idegrendszer szürke Állományának és egyes ideggyökök eredeteinek tájviszonyai. *Len h oss é k.* 12 kr. — III. Az állattenyésztés fontossága s jelenlegi állása Magyarországon. *Z l a m á l.* 30 kr. — IV. Két új szemmérészeti mód. *J e n d r á s s i k.* 70 kr. — V. A magnetikai lehajlás megméréséről. *S c h e n z l.* 30 kr. — VI. A gázok összenyomhatóságáról. *A k i n.* 10 kr. — VII. A Szénéleg Kénegről. *T h a n.* 10 kr. — VIII. Két új kén-savas Káli-Kadmium kettőssónak jegeczalakjairól. *K r e n n e r.* 15 kr. — IX. Adatok a hagynáz oktanához. *R ó z s a y.* 20 kr. — X. Faraday Mihály. *A k i n.* 10 kr. — XI. Jelentés a London- és Berlinből az Akadémiának küldött meteoritekről. *S z a b ó.* 10 kr. — XII. A magyarországi egyenesröpüek magánrajza. *F r i v a l d s z k y.* 1 frt 50 kr. — XIII. A féloldali ideges főfájás. *F r o m m h o l d.* 10 kr. — XIV. A harkányi kénes viz vegyelemzése. *T h a n.* 20 kr. — XV. A szulinyi ásványvíz vegyelemzése. *L e n g y e l.* 10 kr. — XVI. A testegyenész t újabb haladása s tudományos állása napjainkban, három kiválóbb köresettől felvilágosítva. *B a t i z f a l v y.* 25 kr. — XVII. A göröcső alkalmazása a közettanban. *K o c h* 30 kr. — XVIII. Adatok a járványok oki viszonyaiboz *R ó z s a y* 15 kr. — XIX. A sili-kátok formulázásáról. *W a r t h a* 10 kr.

Második kötet. 1870—1871.

I. Az állati munka és annak forrása. *S a y.* 10 kr. — II. A mész geologiai és technikai jelentősége Magyarországon. *B. M e d n y á n s z k y* 20 kr. — III. Tapasztalataim a szeszes italokkal, valamint a dohánynyai való visszaélésekről, mint a látompulat okáról. *H i r s c h l e r.* 80 kr. — IV. A hangrezgés intenzitásának méréséről. *H e l l e r.* 12 kr. — V. Hő és nehézkedés. *G r e g u s s.* 12 kr. — VI. A Ceratozamia himsejtjeinek kifejlődése és alkatáról. *J u r á n y i.* 40 kr. — VII. A kettős torzszülés bonczana. *S c h e i b e r.* 30 kr. — VIII. A Pilobolus gombának fejlődése- és alakjairól. *K l e i n.* 15 kr. — IX. Oedogonium diplandrum s a nemzési folyamat e moszatnál. *J u r á n y i,* 35 kr. — X. Tapasztalataim az artézi szökőkutak furása körül. *Z s i g m o n d y.* 50 kr. — XI. Néhány Floridea Kristalloidjairól. *K l e i n.* 25 kr. — XII. Az Oedogonium diplandrum (Jur.) termékenyített petesejtjéről *J u r á n y i.* 25 kr. — XIII. Az esztergomi burányrétegek és a kisczelli tályag földtanikora. *H a n t k e n.* 10 kr. — XIV. Sauer Ignác emléke. *D r. P o o r.* 25 kr. — XV. Göröcsövi közetvizsgálatok *K o c h.* 40 kr.

Harmadik kötet. 1872.

I. A kapaszkodó hajózásról. *K e n e s s e y.* 20 kr. II. Emlékezés Neilreich Ágostról. *H a z s l i n s z k y* 10 kr. III. Frivaldszky Imre életrajza. *N e n d t v i c h.* 20 kr. IV. Adat a szaruhártya gyurmájába lerakodott fest. nyag ismertetéséhez. *H i r s c h l e r.* 20 kr. V. Közlemények a m. k. egyetem vegytani intéze éből. *D r. Fleischer és Dr. Steiner* részéről Előterjeszti *T h a n.* 20 kr. — VI. Közlemények a m. k. egyetem vegytani intézetéből, saját maga, valamint *D r. Lengyel és Dr. Rohrbach* részéről. Előterjeszti *T h a n.* 10 kr. — VII. Emlékbeszéd Flór Ferencz felett. *D r. P ó o r.* 10 kr. — VIII. Az ásványok olvadásának új meghatározási

VIZSGÁLATOK

A

FULMINÁTOK (DURRSÁVVEGYEK)

VEGYALKATA FELETT.

Dr. STEINER ANTAL

LŐCSEI TANÁRTÓL.

(A III. osztály ülésén 1877. márczius 5. bemutatta dr. Than K.)

BUDAPEST, 1877.

A M. T. AKADÉMIA KÖNYVKIADÓ HIVATALA.

(Az Akadémia épületében.)



SZEK
DUPLUM

Budapest, 1877. Nyomat. az Athenaeum r. társ. nyomdájában.

VIZSGÁLATOK A FULMINÁTOK (DURRSÁV VEGYEK) VEGYALKATA FELETT.

Dr. STEINER ANTAL lőcsei tanártól.

A III. osztály ülésén 1877. márczius 5-én bemutatta dr. Than K.)

Már 1872-ben volt szerencsém a magy. tud. Akadémiának egy, ezen osztályba tartozó vegyület, a fulminur-sav okszerű vegyalkatának kipuhatólását célzó vizsgálatnál nyert eredményeimet előterjeszteni. Jelenleg van szerencsém a vizsgálat folytatását, melyet részint Hofmann A. W. tanár berlini vegműtermében, részint a m. k. lőcsei főreáltanoda intézetében végeztem, a m. tud. Akadémiának folytatólag benyújtani. ¹⁾

A fulminátok vegyalkatának kiderítésére több vegyész által igen beható vizsgálat eszközöltetett, mégis vegyalkatuk egymástól igen eltérő nézetek szerint lett felfogva, és épen ily eltérő vegyképletek által fejeztetett ki.

Liebig és Gay Lussac kutatásaik nyomán ²⁾ azon nézetben voltak, hogy a durrsav a cyansavval polymer vegyület, mely azonban állandóságára nézve lényegesen különbözik a cyanursavtól — mint a cyansavval szintén polymer vegyület — a mennyiben nagy könnyűséggel az egyszerűbb cyansavra, illetőleg szénsav és ammoniakra bomlik fel. ³⁾ A durrsavsóknak heves eldurranása, ütés vagy hevítés következtében analogia szerint magyaráztatott, minthogy a cyansav és sóskasav

¹⁾ E vizsgálatok eredményei előlegesen a berlini »Deutsche Chemische Gesellschaft« füzeteiben, és Hofmann A. W. tanár által, a londoni vegytani társaság 1875. ápril 1-én tartott ülésében közöltettek.

²⁾ Liebig és Gay Lussac, *Annal. de Chimie et de Phys.* XXV köt. 285.

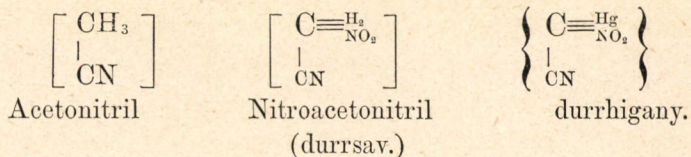
³⁾ Liebig *Annal der Chemie und Pharm.* L. köt. 430.

ezüstsói ugyanazon tulajdonsággal bírnak, t. i. hogy magasabb hőfoknál tűztűnemény mellett, és durranással fölbomlanak.

Később Gerhardt azon véleményt nyilvánítja, hogy a fulminatok nitrovegyek. A tapasztalás ugyanis bizonyítja, hogy azon vegyek, melyek a nitrocsoportot tartalmazzák, általában hevesen durranó tulajdonsággal bírnak. Gerhardt ebbeli nézetének helyességét kísérletileg legelőször Kekulé bizonyítja be, »Vizsgálatok a durrsavról« című munkájában.¹⁾

Azon észlelése, hogy chlor a durrhiganyt, higanychlorid, chlorcyan és chlorpikrinre bontja, továbbá a brom hatása ugyanazon durrsavvegyre, melynél egy nitrovegyület a »dibromacetonitril« képződött, kétségkívülivé derítette ki a nitrocsoport jelenlétét a durrsavban, egyúttal azonban a cyan csoport létezését valószínűvé tette ugyanazon vegyben.

Ezen eredmények után a durrsav és vegyei a mocsárlég típusához soroltattak, és az ugyan oda tartozó acetonitrillel szoros összefüggésbe hozattak. A durrsav tehát nem volna más, mint nitroacetonitril, a durrhigany pedig nitroacetonitril, melyben a két köneny-parány higany által van helyettesítve:



E felfogás kellő magyarázatot képes adni a durrsav vegyek legszámosabb átalakulásairól, úgymint durranó képességeiről, valamint bomlási terményei között mindig feltalálható cyanvegyek keletkezéseiről, azt azonban, a mi a durrsav vegyek számos bomlásainál a cyan mellett kimutatott cyansav mikénti keletkezését illeti, azt magyarázat nélkül hagyá.

Hogy a durrsavvegyek sok esetben, cyan és cyansavra képesek bomlani, következő átalakulásaiából kétségkívülivé tűnik ki:

Ha durrhiganyt sósкасav, vagy híg kénsavval öntünk le, már közönséges hőmérséknél kéksav fejlődik. Durrhigany híg sósavval kezelve, nem csak kéksavat, hanem cyansavat is

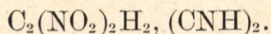
¹⁾ Kekulé *Annal der Chemie und Pharm.* CI. köt. 200.

fejleszt. ¹⁾ A durrezüst hevítésnél cyansavra (CO_2 és N), és cyanezüstre bomlik fel. ²⁾ Ha durrhiganyt meleg kalilúggal öntünk le, cyansavaskali keletkezik. ³⁾ Végre a durrhigany felbontásánál chlor, vagy jódegyenekkel, cyansavsó mellett fulminursav keletkezik. ⁴⁾ stb.

Minthogy nem lehetett föltenni, hogy a durrsavban foglalt cyancsoport — melynek jelenléte Kekulé által valószínűvé tétetett — kénsav által már közönséges hőmérséknél, vagy meleg kalilúg segítségével, legalább részben cyansavra éle nyittetnék, és a Kekulé által felállított képlet sem volt képes a cyansav keletkezését megmagyarázni: mind ezen fölsorolt indokok által Schischkoff arra lett indítatva, ⁵⁾ hogy a durrsav képletét megkétszerezze, és azt $\text{CH}_2(\text{NO}_2)\text{CN}$, $2(\text{CONH})$ írja.

Schischkoff következőkép nyilatkozik: »Képleteimből, melyeket a durrsav számára felállítottam, könnyű kimagyarázni a $(\text{CO})\text{NH}$ csoport jelenlétét, mely ezen testekben oly könnyűséggel mutatható ki, és annak különbségét a cyansavtól $(\text{CN})\text{OH}$. S ha egyszer a nitrosoport jelenléte a durrsavvegyekben be van bizonyítva, akkor a durrsav képlete nem lehet $\text{C}_2\text{H}_2(\text{NO}_2)\text{N}$, hanem annak kétszerese $\text{CH}_2(\text{NO}_2)\text{CN}$, $2(\text{CONH})$.« ⁶⁾

Más helyen Schischkoff megváltoztatja azon nézetét, mely szerint a durrsavat, s annak vegyeit cyansav vegyeknek fogja fel, és fősúlyt azon tényre fektetvén, hogy a durrhiganyból híg sósav segítségével kéksav fejlődik, valamint arra, hogy fölös brom bromcyant képes adni, a durrsav vegyekben cyanfémeket vesz föl, melyek igen gyenge vonzási erők segítségével oly achylenhez vannak kapcsolva, melyben két könnyű nitrosoport által van helyettesítve: ⁷⁾



¹⁾ Fehling Annal der Chemie XXVII. köt. 30.

²⁾ Liebig Annal der Chemie L. köt. 430.

³⁾ Schischkoff Annal der Chemie LXXXXVII. köt. 53.

⁴⁾ Liebig Annal der Chemie LXXXV. köt. 282.

⁵⁾ Schischkoff Annal der Chemie CI. köt. 215.

⁶⁾ Schischkoff » » » » » »

⁷⁾ Schischkoff Annal der Chemie Suppl. I. 104.

Schischkoff e felfogására azt vélem megjegyyezhetni, hogy az eddigi kísérletekből kétségtelenül azon következtetés vonható, hogy a durrsav és fémvegyei sem kéksav, sem pedig cyansav származékok, noha nevezett vegyekbe nagy könnyűséggel átvihetők. Brom hatása durrhiganyra, de még inkább a jódbehatása ugyanazon testre döntő bizonyítékot szolgáltatnak erre. Utóbb felemlített behatásnál sem szénsav, sem pedig más melléktermény — CNJ — még nyomukban sem képződik, csupán jódhigany és a hypotheticus durrsav dijud-vegyülete $C_2J_2(NO_2)N$, a durrsav egyedüli átalakulási terményei.¹⁾

A Schischkoff-féle durrsav képlet, mint a kísérleti tényeknek meg nem felelő, e szerint mellőzendő, és Kekulé képlete, mely a durrsav-vegyek vegyi természetével még leginkább megegyezik, volna elfogadható, és általában tényleg el is fogadtatott.

Legújabban Mayer V. által a nitroszénkönenyekkel eszközölt buvárlatokból azonban kiderült azon tény, hogy a nitro csoport csak egy köneny paráynak képes savi jellemet kölcsönözni, azaz egy köneny-parányt fém által pótolhatóvá tenni. Ezen tény valószínűtlenné tette azon feltevést is, hogy a durrsav az acetonitril vegynek felelne meg, mert ezen esetben a durrsav mindkét köneny paránya egy és ugyanazon széneny parányhoz lenne kötve, melyek a durrsavsókban fém által pótolhatnák.

A felsorolt okoknál fogva azonban ép oly kevésbé valószínű, hogy a durrsav isocyanvegy, mint azt Kolbe tanár elfogadni hajlandónak látszik.

Mindezekből kitűnik, hogy ezen sajátos vegyület-csoport — a fulminatok — felüli vizsgálatok még korántsem oly behatók, hogy a nyert eredményekből a durrsavat alkotó parányok összefüggésére biztosan következtetést vonni lehessen. Sőt a durrsavnak még egyik leggyakoribb, de egyúttal legsajátságosabb átalakulása a cyansavnak keletkezése, mely átalakulást az acetonitril képletből kimagyarázni nem volt lehetséges, eddig fölvilágosítást nem nyertek.

¹⁾ Sell et Biedermann Deutsch. chem. Gesellschaft V. 89.

Szándékom kísérletek által egyelőre kimutatni azt, hogy a fulminatok rendkívül könnyen, és úgy szólván minden eddig vizsgált átalakulásainál cyansav és cyanra bomlanak, és pedig azon okból, hogy az ezen vegyekben foglalt nitrocsoport a bennük foglalt fémre élenyítőleg hat, és féméleget alkot. Ezen élenyítő hatás által a durrsav tömece bomlása egyúttal meg lévén indítva, ennek végterményei fémlegeből, cyansav és cyan, illetőleg ezen testeknek származékaiból állanak.

I. A vegytiszta higanyfulminát előállítása

Higanyfulminát, a közönséges használatban levő módszer szerint, t. i. fölös légeny-savban oldott higanyból és borszeszből előállítva, mindig fém-higany tartalmú, mely finoman eloszlott állapotban részint a durrhigany jegeczekhez tapad, részint ezek által tömegükbe bezáratik, minek következtében sötét szürke színnel bir.

Liebig a higanyfulminátnak vízből átjegeczítését ajánlja annak tisztítása végett. Eltekintvén azonban attól, hogy a higanyfulminat forró vízben igen nehezen oldódik, nagyobb mennyiségnek átjegeczítése tehát sok idő és fáradságba kerül, nem is lehet ezen úton tökéletes tiszta készítményt nyerni, mivel a fulminát már 80^o-nyi hőmérséknél higanyéleg képződése mellett, részben felbomlik, ettől pedig finom eloszottsága miatt el nem választható. A fulminát e szerint higanyéleg tartalmú marad, és ennek folytán sárgás színű.

Mint hogy kísérleteimmél vegytiszta durrhiganyra volt szükségem, annak tisztítására néhány kísérletet hajtottam végre. Régóta ismeretes, hogy az ammoniak vizbeli oldata a higanyfulminatot feloldani képes, és hogy a nyert oldatból rövid idő múlva apró fénylő jegeczek válnak ki.

Az ammoniak-oldatból kivált test, higanyfulminat és ammoniakból álló vegynek, illetőleg higanyfulminátnak tartatott, melyben a higany fele ammonium által van helyettesítve.¹⁾ E test megvizsgálásából kiderült azonban, hogy az nem más, mint higanyfulminát, miután elemzésénél ugyanazon higany százalékok nyertek, melyek a durrhiganyt illetik.

¹⁾ Gladstone Annal. der Chemie 66 köt. 1.

Az elemzésnél nyert értékek következők:

- 1) 0,8255 gramm kénkönnyel szétbontva adott 0,6785 gr. HgS.
 2) 0,7655 » » » » 0,6265 » »

100 részben :

$\text{CHg}(\text{NO}_2)\text{CN}$	talált
$\text{Hg} = 70,4$	I. II. 70,8 — — 70,5.

Az ammoniakviz oldóképességét e szerint föl lehet használni a higanyfulminát tisztítására. Legcélzerűbb olyformán eljárni, hogy 30—35°-ra fölmelegített ammoniak oldatba annyi fulminatot adunk, a mennyit feloldani képes; vagy pedig ha vízzel leöntött higanyfulminátba ammongázt vezetünk, és az elnyeletése folytán keletkezett meleg által a hőfokot 35°-ra emelkedni hagyjuk, akkor egy súlyrész ammoniat körülbelül négy súlyrész higanyfulminatot old fel.

A fulminát az oldat lehülése után centimetryni hosszú, és szépen kifejlődött, fehér, kissé szürkés színű oszlopos jeczekben kijeged.

Más módszer, mely a higanyfulminátot hófehér abszolút tiszta jegeczes por alakjában adja, abban áll, hogy a fulminatot tömény, kissé megmelegített, cyankalium oldatban feloldjuk. A higanyfulminát cyankaliummal szépen jegedő kettős sót ad, melyről tovább lesz szó. A kettős sónak oldata leszűretik, és híg sósavval a cyankalium tökéletes szétbontásáig kezelgetik. A fehér por alakjában kiváló fulminat végre vízzel kimosatik.

Elemzésénél következő értékek nyertek:

0,5820 gramm adott 0,4760 gramm HgS.

100 részben :

$\text{CHg}(\text{NO}_2)\text{CN}$	talált
$\text{Hg} = 70,4$	70,5.

A következő kísérletek cyankalium kettős sóból nyert higanyfulmináttal hajtattak végre.

II. Az anilin behatásáról a higanyfulminátra.

Miután az illatos osztályba tartozó elsőrendű ammoniak származékok, leggegyszerűbben, a vegyfolyamatot zavaró mel-

léktermények keletkeztetése nélkül hatnak, ezeknek a higanyfulminátra való hatását szándékom előbb tárgyalni.

Ha légszáraz higanyfulminátot anilinnal keverünk, hosszabb idő múlva sem lehet változást észlelni. Néhány óra múlva azonban a keverék színe mindinkább sötétül, megmelegszik, s végre a hatás oly hevesse válik, hogy a folyadék nagy része az edényből kilöketik. Nagyobb mennyiségű fulminát alkalmazása mellett a tömeg elszenesedik.

Az anilin hatása azonban könnyen szabályozható, ha híg állapotban alkalmaztatik. Hígító szerül célszerűen borszesz alkalmazható. Ha tehát 100 gramm higanyfulminátra, 100 gramm — 1 tömecs : 3 tömecs — anilint, két annyi térfogatú borszeszszel hígítatva alkalmazunk, akkor a hatás, mely a tömeg önmegmelegedésével jelentkezik, meglehetősen szabályos, és célszerűen alkalmazott hűtés mellett veszteség nélkül foly le.

A behatás eredménye félig szilárd, kissé vöröses színű tömeg, mely kihülése után erősen az edény falaihoz tapad.

A tömeg borszeszszel tökéletesen kivonatít, s ez által két testre választatik el. A kivonatban foglalt egyik test, a borszesz elpárolgása után, nagy sárgás színű lemezekben jeged, melyek, hogy a csekély mennyiségű anilin eltávolíttassék, sósav tartalmú vízben feloldatnak, s kijegecztésük után állati szénnel tisztíttatnak.

A test tiszta állapotban fehér, tű vagy lemez alakú jeczekben jeged, melyek 147°C-nál olvadnak meg.

Elemzésnek alávetve, következő eredményeket adott :

- 1) 0,2738 grm. adott 0,6182 grm. CO₂ és 0,1560 grm. H₂O.
- 2) 0,2936 » » 0,6630 » » » 0,1638 » »
- 3) 0,3418 » » 0,7717 » » » 0,1923 » »
- 4) 0,2924 » Dumas-féle módszer szerint 52,8CC. légenyt adott, 9° és 747,2 mm. nyomás mellett mérve.
- 5) 0,3178 gramm ugyanazon módszer szerint 56,4CC N adott 19° és 763 mm. nyomás mellett.
- 6) 0,2932 gramm szintűgy 52,2 CC N adott 22,2° és 765 mm. nyomás mellett.



100 részben :	talált					
$C_4H_8N_2O$	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
$C=61,7$ —	61,57	— 61,58	— 61,59	—	—	—
$H=5,9$ —	6,2	— 6,2	— 6,3	—	—	—
$N=20,6$ —	—	—	—	21,2	— 20,6	— 20,4
$O=11,8$ —	—	—	—	—	—	—

A test alkata e szerint $C_7H_8N_2O$ képletben nyer kifejezést. Physikai és vegyi tulajdonságai, mely utóbbiak abban állanak, hogy tömény kénsav, azt szénsavra, anilin és ammoniakra bontja, továbbá hogy hosszabb ideig vízzel főzve, szénsavasammont veszít, és részben $235^\circ C$ -nál olvadó diphenyl-hugyanyra változik át, e testet monophenyl hugyanynak jellemzik.

A monophenylhugyany átalakulását diphenylhugyanyra tökéletesen lehetett eszközölni, a mikor vízzel 150° -ra hevített bezárt csőben. A nyert diphenylhugyany vízben oldhatlan, olvadási pontja 235° -nál feküdt.

Elemzésénél következő számokat adott :

0,3214 gr. elégetésénél 0,8641 gr. CO_2 és 0,1697 gr. H_2O adott.

100 részben :

$C_{13}H_{12}N_2O$	talált
$C=73,6$	73,3
$H=5,65$	5,86
$N=13,2$	—
$O=7,55$	—

Az eredeti tömeg borszesszel való tökéletes kivonása után sárgás poralakú test maradt vissza, mely forró vízben csak igen csekély mértékben oldódik. Egy része vízből átjégezítve, színben az eredetitől alig különbözik. E test e szerint úgy marad hátra, mint borszeszszel való kifőzése után, s mint azt az elemzési eredmények kimutatták, tisztának tekinthető.

E test egy organicus aljnak higanyvegyülete, mely a higanyvegynek vagy sósavval, vagy kénkönenynyel való szétbontása után nyerhető. Az első esetben a szabad alj mellett higany chlorid, az utóbbiban higanykéneg keletkezik.

A szabad alj forró vízben, valamint borszeszben könnyen oldódik, és oldataiból nagy lemezekben jéged, melyek 146°C-nál olvadnak. Az alj magatartásából ítélve, melyet légenysav és platinchlorid iránt mutat, azonos a diphenylguanidinnal.

Az elemzés azt kétségen kívül helyezte. Az eredmények következők:

0,2746 gramm 0,7385 gramm CO₂ és 0,1602 gr. H₂O adott.

100 részben:

$C_{13}H_{13}N_3$	talált
<u>C=73,9</u>	73,7
H= 6,1	6,5
N=20,0	—

A platin kettős sója elemzésénél diphenylguanidin platinchloriddal megegyező platinértékeket adott.

1) 0,2106 gramm kettössó hevítésnél 0,0476 gramm Pt adott

2) 0,3262 » » » 0,0768 » » »

100 részben:

	talált
$(C_{13}H_{13}N_3, HCl)_2PtCl_4$	I. II.
<u>Pt=23,65</u>	22,9 — 23,5.

Az eredeti higanyvegy, melyből az alj leválasztatott, következő eredményeket adott elemzésénél:

1) 0,1882 gramm vízből átjegecizített test sósavas oldatának

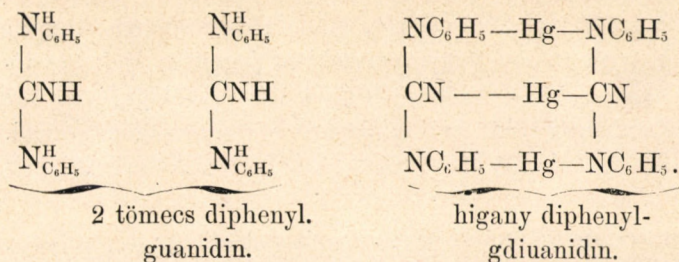
kénkönenynyel való szétbontásánál 0,1312 gr. HgS adott.

2) 0,5620 gr. eredeti test adott 0,3780 gramm HgS.

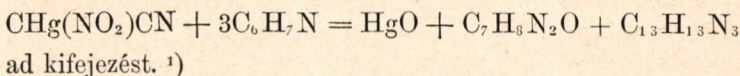
100 részben:

$(C_{13}H_{13}N_3)_2Hg_3$	talált
<u>Hg=59,4</u>	I. II.
	60,09— 57,8.

A higanyvegy e szerint nem más, mint a diphenylguanidin egy származéka, és pedig egy kettős guanidin tömeccs, melyben az összes ammoniak-közenyparányok higany által helyettesítve vannak. Alkatának következő képlet fog kifejezést adni:

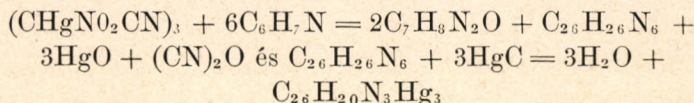


E higanyvegynek keletkezése, egyúttal útmutatásul szolgál arra, hogy az anilin hatása higanyfulminatra más értelemben foly le, miként annak az egyszerű képlet



Ugyanarra mutat nemcsak a guanidin összes mennyiségének higanyvegy alakjában való föllépése, hanem az is, hogy a higyanyból csak fele azon mennyiségnek kapható meg, mely az egyenlet által adva van; úgymint: csekély mennyiségű kéksav — mely a reakció után nyert tömegben sósav hozzáadása után észlelhető, — és az anilin élenyülési terményeinek állandó fellépése, melyek a borszeszes kivonatnak a rozanilinhez igen hasonló színt kölcsönöznek.

A reactio terményeinek mennyiségi meghatározása következő egyenlet elfogadására utal:



mely szerint a higanyfulminát szerves alkatrészeinek épen egy harmada a folyamatban nem vesz részt.

A reactio mennyiségi végrehajtásánál következő eredmények nyertek:

1) 10 gramm higanyfulminat és 11 gramm borszeszszel higitott anilin (anilin fölöslegben), 10.6 gramm higanydiphenylguanidint, és 2.4 gr. phenylhigyanyt adott. Az egyenlet pedig 12.2 gramm higanydiphenylguanidint és 3.19 gramm phenylhigyanyt kíván meg.

¹⁾ Berichte der »Deutsch. chem. Gesellschaft« 1875. 518.

2) 9,980 gr. fulminat és 10,5 gr. anilin, 11,5 gr. higany-diphenylguanidint, és 2,3 gr. phenylhugyanyt adott, 11,9 és 3,14 gramm helyett.

Ezen adatok minden kétség nélkül, az adott egyenlet elfogadására utalnak, melynek helyessége különben még a toluidin és naphtylamin behatásánál durrhiganyra ellenőriztetett.

Az átalakulásban részt nem vevő C_2N_2O vagy $(CN)_2 + O$ maradék, az anilin helyettesítési és élenyítési terményeinek keletkezését okozza, melyek ugyan el nem szigetelhetők, de részint rozanilinhoz hasonló színük által, részint kéksav fejlődés által nyilatkoznak.

III. A paratoluidin hatása higanyfulminátra.

Szilárd $45^\circ C$ -nál olvadó paratoluidin, hasonló körülmények alatt fulminattal összekezdve, már sokkal nehezebben hat az utóbbira, mint az anilin.

A paratoluidin borszeszes oldata több napig állhat fulminattal keverve, a nélkül, hogy behatás volna észlelhető. A behatás azonnal megindittatik, ha a keveréket vízfürdőn rövid ideig megmelegítjük. A behatás lefolyása alatt észlelhető tünetmények általában ugyanazok, csak lassabban lefolyók, mint az anilin behatásánál észleltek.

A behatás után nyert, sárgás színű, és félig szilárd tömeg ugyanazon módon kezeltetik borszeszszel, mint az előbbeni esetben történt.

A borszeszes kivonat szépen jegedő testet tartalmaz oldva, míg egy organicus aljnak poralakú és sárgás színű higanyvegye oldatlanul hátramarad.

Az oldatban foglalt test, a borszesz eltávolítása után lemezekben jeged, melyek állati szénnel elszintelenítettnek és néhányszor vízből átjegeczettetnek. Tiszta állapotban szép fehér $180^\circ C$ -nál olvadó jegeczeteket alkot, melyek a Hofmann A. W. által cyansav és toluidinból nyert tolnylhugyanyal minden tekintetben megegyeznek. ¹⁾

¹⁾ A. W. Hofmann Annal. d. Chem. 26. 146.

A test elemzésénél következő eredményeket adott:

- 1) 0,2566 gramm anyag adott 0,6010 gr. CO₂ és 0,1598 gr. H₂O
 2) 0,2242 » » » 0,5284 gr. CO₂ és 0,1292 gr. H₂O

100 részben:

<u>C₈H₁₀N₂O.</u>	talált	
	I.	II.
C=64,0	63,8	64,2
H= 6,6	6,9	6,4
N=18,7	—	—
O=10,7	—	—

Az alj higanyvegyéből, ugyan azon úton, mint a higany-diphenylguanidinból a szabad alj, szép fehér 168°C-nál olvadó tūalakú jegeczekben jegedő test alakjában nyerhető. A ditolylguanidin csak nehezen oldható sósavban. A sósavas só platinchloriddal tükben jegedő kettős sót alkot.

A szabad alj elemzésénél következő számértékeket adott:

0,2632 gramm adott 0,7248 gr. CO₂ és 0,1754 gr. H₂O.

100 részben:

<u>C₁₅H₁₇N₃</u>	talált
C=75,3	75,4
H= 7,1	7,4
N=17,6	—

Platin kettőssója hevítésénél adott:

0,3580 grammból 0,0793 gramm fém platint

100 részben:

<u>(C₁₅H₁₇N₃,HCl)₂PtCl₄.</u>	talált
Pt=22,13	22,15.

A toluidin hatásának eredménye higanyfulminatra, ezek szerint az anilin segítségével nyert terményeknek tökéletesen megfelelő. Ezen esetben is, hūgyany és guanidin mellett, csekély mennyiségű gyantás test észleltetett, mely savakkal kéksavat fejleszt.

IV. Naphtylamin és higanyfulminát.

Előrelátható volt, hogy a naphtylamin is ugyanolyan eredménnyel fog a fulminátra hatni, mint a két előbbi aromaticus amin: az anilin és toluidin.

A kísérlet naphtylaminnal különben azon szándékból hajtatott végre, hogy vizsgálta meg, vajjon a hatásképesség az illatos elsőrendű amin tömegsúly nagyságával épen azon arányban fogy-e, mint az utóbbi növekszik? — mire különben már a toluidin hatása utalni látszik, — és hogy vajjon a lassúbb behatás folytán, az eddig észlelt alkalmatlan melléktermények végképen elmaradnak-e?

A kísérlet az első föltevést tökéletesen, az utóbbit pedig nem igazolta.

A naphtylamin hatása higanyfulminatra ugyanis már oly lassú, hogy az, súlyának kétszeres mennyiségű borszeszszel hígítva, néhány órai pállítás után vízfürdön sem változik meg. Csakis ha a borszesz legnagyobb része már elpárolgott, indul meg lassan az átalakulás, és be van végezve, midőn a tömeg megszilárdul. A nyert szilárd tömeg barna színű. Borszesz a tömegeből naphtylhugyanyt von ki, míg a dinaphtylguanidin higanyvegyülete visszamarad. Mindkét vegy azonosítás végett, tiszta állapotban, a más úton nyert naphtylvegyekkel hasonlított össze.

A behatás terményeinek mennyileges meghatározása arra mutat, hogy az átalakulás a II. alatt kifejtett egyenletek szerint történik, hogy t. i. a fulminát szervi alkatrészének egy harmada nem vesz benne részt.

A nyert adatok következők:

7,716 gramm fulminát és 11,65 gramm vizgőz segítségével lepárolt naphtylamin 9,5 gramm higanydinaphtylguanidint adott 11,01 gramm helyett.

A másodrendű illatos aminoknak behatása higanyfulminátra már nem adnak használható eredményeket, miután a kísérlet aethylanilinnal, csekély mennyiségű higanyvegyületen kívül, csak is gyantás kinézésű testeket adott, melyek behatóbb vizsgálatra nem alkalmasak.

V. Az ammoniak hatása higanyfulminátra.

Az előbbi kísérleteknél tett tapasztalatoknál fogva érdekesnek tartottam magának az ammoniaknak hatását higanyfulminatra tanulmányozni, annál is inkább, mivel egyrészt ezen hatás kilátást nyújtott a guanidin és hügyany közvetlen előállítására, másrészt pedig következtetni lehetett, hogy az ammoniak hatása fulminatra hevesebb, és gyorsabban lefolyó leend.

Az ammoniak hatása higanyfulminatra valóban oly heves, hogy ahhoz alig pillanatnyi idő kivántatik, de ennek folytán az eredmény nem is oly egyszerű, mint az előbbi kísérleteknél, miután hügyany és guanidin kívül még nitrovegyek keletkeznek oly mennyiségben, hogy azokat könnyen elszigetelni, és tisztán előállítani lehet.

Az ammoniak vízbeli oldata részint zárt edényben alkalmaztatott, tehát nyomás alatt hatott higanyfulminatra, részint nyílt üvegedényben, közönséges nyomás mellett.

A behatás eredménye mindkét esetben megegyező, csupán a nitrovegyeket illetőleg mutatkozott némi eltérés.

Ha tiszta higanyfulminat fölös ammoniak oldattal öntetik le, nagy része oldatba megy, mely azonban csakhamar fényes jegecsekben kiválik. A keveréknek nyílt edényben való felmelegítésénél ismét tiszta oldat keletkezik, mely 65—70°-nál higanyéleg leválása mellett, megsárgul.

A higanyéleg fölött álló tiszta folyadék leöntetik, mely a szabadon maradt ammoniak elűzése, és az oldatban lévő higanyéleg tökéletes leválása végett vízfürdön bepároltatik. A higanyéleg eltávolítása után a folyadék leszüretik, és vízfürdön tovább sűrítettik be.

Ekkor fehér higanyvegy válik le, melyből a folyadék vízzel való higitásánál még nagyobb mennyiségek nyerhetők.

A visszamaradt folyadék ismételt bepárlás — és higitásánál e testnek legnagyobb részét el lehet távolítani.

A higanyvegy eltávolítása után a folyadék sósavval savanyítottatik, és ekkor csekély mennyiségű kéksav fejlődése mellett, apró túalakú jegecsekben jecedő nitrovegy csapódik le, mely az edény falainak dörzsölése mellett különösen hamar

válík ki. E nitrovegy, az előbbi higanyvegy alakjában nyert, és kénköneny segítségével szabaddá tett nitrovegetől csak is jegecedő képessége által különbözik.

A nitrovegyekről leszűrt sósavas oldatban, a nitrovegyek maradékain kívül, csak is huygany és sósavas guanidin foglal-tatik. A szűrletből most kénköneny segítségével csekély hi-gany eltávolittatik, a folyadék besűrítettik, és vízment bor-szeszszel a huygany és guanidin kivonatik. A maradék csupán salmiakból áll.

A borszeszes kivonatból légeleszőr huygany jegecedik ki, s a hátramaratd töményített oldatból a guanidin arany-chlorid segítségével kiválasztatik.

Más mód segítségével eddig még nem sikerült a guani-dint tiszta állapotban nyerni, ámbár mennyisége épen nem csekély.

A huygany jellemző kémhatásainál fogva — melyeket légenysav és sósakasavval mutat — ismertetett föl. Azonos-sága azonkívül elemzés által kétségen kívül helyzetetett.

A nyert elemzési számok következők:

0,3264 gramm adott 0,2386 gramm CO_2 és 0,2023 gramm H_2O

100 részben:

CON_2H_4	talált
<hr/>	
C=20,0	19,93
H= 6,6	6,89
O=26,6	—
N=46,8	—

A guanidin jelenlétéről, jellemző aranykettős sója két-séget nem engedett.

Elemzésénél következő értékek nyerettek:

- 1) 0,2858 gramm kettős só hevítésnél adott 0,1408 gr. — Au
 2) 0,3594 » » » » » 0,1760 » — »

100 részben:

$(\text{CH}_5\text{N}_{31}\text{HCl})\text{AuCl}_3$	talált	
<hr/>	I.	II.
Au=49,3	49,2	48,98

A két nitrovegy — az egyik kénkömény segítségével higanyvegyéből, a másik az oldatból sósavval leválasztott — külsejükben annyiban különböznek, a mennyiben az első alakatlan, és többszörös bepárlás után sem jegecedik, a másik pedig apró jegecedeket képez. Különben mind kettő ugyanazon alkattal bír, melynek $C_7H_{13}N_{11}O_3$ képlet ad kifejezést. Mindkettő nitrovegy, mert chlormészszel hevitve chlorpikrint adnak. Fém által mindegyikben két kömény parány helyettesíthető. Ezüstsóí fehér alakatlan csapadékot képeznek, és forró vízben csakis a jegecedett nitrovegy ezüstsója oldható, oldatából azonban ismét alakatlan állapotban válik ki.

Alkatuk a következő elemzési adatokból vezetett le:

a) higanyvegyéből leválasztott nitrovegy

- 1) 0,2486 gr. anyag adott 0,2574 gr. CO_2 és 0,0986 gr. H_2O
- 2) 0,1476 gr. anyag adott a Dumas-féle módszer szerint 62,2 cc légenyt 760,4 m. m. nyomás és $6,5^\circ$ -nál.
- 3) 0,1356 gr. ugyanazon módszer szerint adott 57,2 cc. légenyt, 761,2 m. m. nyomás és $6,8^\circ$ -nál.

100 részben:

<u>$C_7H_{13}N_{11}O_3$</u>	talált		
	I.	II.	III.
C=28,1	28,2	—	—
H= 4,3	4,4	—	—
N=51,6	—	51,9	51,6
O=16,0	—	—	—

Ezüstsója, mely oldatából légenysavas ezüst segítségével választott le, elemzésénél adott:

0,3205 gramm légenysavban oldva, 0,1783 gr. $AgCl$.

100 részben:

<u>$C_7H_{11}N_{11}O_3Ag_2$</u>	talált
Ag=42,11	41,8

b) Apró tűkben jegedő nitrovegy elemzése.

- 1) 0,2110 gr. anyag adott 0,2172 gr. CO_2 és 0,0844 gr. H_2O
- 2) 0,1554 gramm anyag adott a Dumas-féle módszer szerint 70,6 cc. légenyt 740,3 m. m. nyomás és $15,6^\circ$ mellett.

100 részben :

$C_7H_{13}N_{11}O_3$	talált	
	I.	II.
C=28,1	28,07	—
H= 4,3	4,45	—
N=51,6	—	51,6
O=16,0	—	—

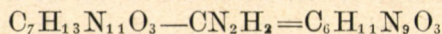
Ezüstsója adott 0,3745 gramm anyagból 0,2074 gramm AgCl.

100 részben :

$C_7H_{11}N_{11}O_3Ag_2$	talált
Ag=42,11	41,6

E két nitrovegygyel szoros összefüggésben áll egy harmadik, mely akkor keletkezik, ha az ammoniak vízbeli oldata 70°C-nál higanyfulminatra nyomás alatt hat be.

E harmadik nitrovegy alkata $C_6H_{11}N_9O_3$ képlet által fejeztetik ki. Ezen képlet épen egy cyanamid tömeccsel különbözik, a fönt leírt két nitrovegy képletétől, mert :



Ezen nitrovegyen kívül szintén huygany és guanidin keletkezik, és egyike a fönt leírt nitrovegyeknek, t. i. az, mely higanyvegy alakjában válik le, és higanymentes állapotban alakatlan.

Az új nitrovegy elszigetelése, a behatás után nyert, fölös ammoniak és higanyélegetől bepárlás által elválasztott oldatból oly formán történik, hogy a folyadék néhányszor vízzel higittatik, és ismét bepároltatik, mialatt az alakatlan nitrovegy higany vegyülete kiválik. Ennek eltávolítása után az ismét besűrített folyadékból az új nitrovegy hosszú — kissé tisztátlan jegecsekben kijeged. A jegecsek oldata kénközeny-nyel kezeltetik, csekély higany eltávolítása céljából, azután forrón leszűretik. A vegy néhányszor forró vízből átjegeczitve, fehér fénylő, néhány millimetryni hosszú túlalakú jegeczeteket képez, melyek Dr. Roth Samu vizsgálatai szerint a rhombos rendszerbe tartoznak, és majdnem kizárólag csak a rhombos oszlop alakjában fordulnak elő.

A jegeczek hideg vízben nehezen, forróban könnyen olvadnak fel. Borszesz csak nyomokat képes feloldani.

E nitrovegy elemzése következő eredményeket adott:

- 1) 0,3484 gr. anyag adott 0,3616 gr. CO₂ és 0,1444 gr. H₂O.
- 2) 0,1878 » » » 0,1950 » CO₂ és 0,0808 » H₂O.
- 3) 0,1136 » » a Dumas-féle mód szerint adott 50,4 cc. légenyt, 746,8 m. m. nyomás és 11°C-nál mérve.
- 4) 0,2428 gr. anyag ugyanazon módszerint adott 105,6 cc. légenyt 747,5 m. m. nyomás és 15,3°C mellett mérve.

100 részben:

<u>C₆H₁₁N₉O₃</u>	talált			
	I.	II.	III.	IV.
C=28,02	28,01	28,3	—	—
H= 4,3	4,6	4,7	—	—
N=49,03	—	—	49,91	49,8
O=18,6	—	—	—	—

Sói közül a szépen jegedő ezüstsó vizsgálatott meg.

E só könnyen előállítható, ha a test forró oldatához légenysavas ezüstöt öntünk. A só fényálló fehér tükben jegeczedik jegeczvíz nélkül. Dr. Roth Samu szerint a jegeczek a rhombos rendszerbe tartoznak, és túalakuak. Több jegecz egymásmellé csoportosúl, egy nagyobb alak létrehozása céljából.

A só platin lemezen hevítve elpuffan.

E só elemzési eredményeiből kitűnt, hogy a nitrovegy tömege C₆H₁₁N₉O₃ képlet által fejeztetik ki, mint azt következő számértékek mutatják.

- 1) 0,2728 gr. só elégetésénél adott 0,1538 gr. CO₂ és 0,0442 gramm H₂O.
- 2) 0,2680 gramm só adott 0,1626 gramm AgCl.
- 3) 0,2186 » » » 0,1330 » » »

100 részben:

<u>C₆H₉N₉O₃Ag₂</u>	talált		
	I.	II.	III.
C=15,3	15,3	—	—
H= 1,8	1,79	—	—
N=26,3	—	—	—
O=10,2	—	—	—
Ag=45,8	—	45,6	45,37.

A három leirt nitrovegy vegyi tulajdonságai minden tekintetben megegyeznek egymással. Higitott sósav, valamint víz által zárt csőben 150°-ra hevítve, tökéletesen szénsav és ammoniakra bontatnak fel. Tömény só és légenysav által nem szenvednek változást. Kalilug ammoniakot fejleszt.

Alkatuk megítélésére fontos támpontot adott a tömény kénsav hatása ezen vegyekre, mely azokat szénsav, ammoniak és nitroacetonitrilre bontja; valamint a borszeszes ammoniak-oldat, mely ezen vegyeket nyomás alatt guanidinre, és azon felül oly terményekre bontja, melyek hasonló körülmények között ammonium-fulminuratból is keletkeznek. Ezen kémhatások által e nitrovegyek mint fulminuratok jellemeztetnek, miért is azokat »fulmiganuratok« név alatt foglaltam össze.

Miután ezen testek a fulminuratokkal szoros összefüggésben állanak, átalakulásainak részleteit, valamint az okszerű alkatuk megítélésére szolgáló adatokat, a fulminuratok tanulmányozásánál nyert eredményeim leírása alkalmával szándékom adni.

Ámbár az ammoniak vízbéli oldatának hatása higanyfulminatra, mint az elősorolt eredményekből látható, korántsem oly egyszerű, mint az illatos aminoké, még is ha a bomlási termények mennyiségeit tekintetbe vesszük, kétséget nem szenved, hogy az átalakulás kiválóan

$$\text{C}_2\text{HgNO}_2\text{N} + 3\text{NH}_3 = \text{HgO} + \text{CON}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3\text{N}_3$$
 egyenlet szerint megyen végbe; vagyis szavakban kifejezve: a fulminat higanyéleg keletkezése mellett, cyansav és cyanra bomlik, melyek ammoniak jelenlétében huygany és guanidinra alakúlnak át.

Constatáltatott, hogy az aethylamin vízbéli oldata, hasonló körülmények mellett fulminatból a megfelelő aethylvegyületeket adja.

A nitrovegyek keletkezésének oka, a fulminursav keletkezése, mely a jelenlevő guanidin, vagy guanidin maradékokkal egyesül és a bonyolódott alkotású nitrovegyeket adja.

Hogy a higanyfulminat egy része, szabad ammoniak jelenlétében, huygany és guanidin mellett, fulminursavra is bomlik, hogy tehát a bonyolódott alkatú nitrovegyek valóban,

a fulminursavnak köszönik keletkezésüket, azt a borszeszben oldott ammoniak hatása higanyfulminatra bizonyítja.

VI. Borszeszben oldott ammoniak hatása higanyfulminatra.

Ha légszáraz higanyfulminat borszeszes ammonóldattal zárt edényben 70°-nál felbontatik, és a borszesz oldat a keletkezett higanyélegről leszüretik, az oldat lepárlásánál illékony jegezes testet nyerünk, mely az ammonium-carbonat minden tulajdonságával bír. A szesz elpárologtatása után csak igen csekély mennyiségű jegezes test marad vissza, mely tovább nem vizsgáltatott. Húgyany és guanidin, melyek a borszesz oldatban keresendők voltak, ismételt kutatások után nyomokban sem találtattak.

A higanyfulminat organicus része e szerint a higanyéleg-csapadékban kerestetett, a mennyiben az vízzel többször kifőzetett. A főzet bepárlása után fehér jegezes tömeg maradt vissza, mely sósavval kéksavat fejleszt, kénkönenynyel pedig higanykénegre és ammoniumfulminatra bomlik.

Salmiak oldattal főzve higanychlorid és ammoniumfulminuratot adott. Miután elemzésénél e test használható eredményeket nem adott, egyszerűen kénkönenynyel felbontatott, a nyert ammoniumfulminurat ezüstsóvá alakítottatott és elemzetetett.

0,6415 gramm ezüstsó 0,3870 gramm AgCl adott

100 részben :



E test e szerint valószínűleg higanyéleg, és ammoniumfulminuratból álló kettős só, csekély mennyiségű cyanvegygyel tisztátlanítva. Ellenőrzés végett, e kettős só ammoniumfulminurat és higanyélegből állítottatott elő az által, hogy a fulminurat forró oldatában higanyéleg oldatott fel.

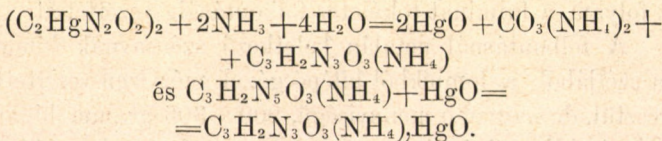
E syntheticus úton nyert test az előbbivel azonosnak látszik, minthogy ugyanazon kémhatásokat mutatja.

Az egyedül figyelemre méltó mennyiségben keletkező testek ezek szerint szénsavasammon, és ammoniumfulminurat.

Feltűnő azonban a huygany és guanidin tökéletes hiánya, annál is inkább, minthogy a keletkezésükhöz szükséges föltételek adva voltak, úgy, mint az V. alatti kísérletnél.

Az okot csak is a borszeszben lehet keresni, mely a fulminat bomlását csak bizonyos irányban, egy benne oldhatlan vegy — az ammoniumfulminurat — keletkezéseig hagyja végbemenni.

Az átalakulást általánosságban következő egyenletek fejezhetik ki:



VII. A kénköneny hatása higanyfulminátra.

Ismeretes, hogy kénköneny által a durrsav nem helyeztetik szabad állapotba fém vegyeiből. Liebig,¹⁾ valamint Gladstone²⁾ kísérleteik alapján azon következtetésre jutottak, hogy a durrsav azon pillanatban, a mint vegyeiből leválasztatik, kénkönenyt vesz föl, és annak következtében rhodanammonium és vízre bomlik.

Később kimutatta Kekulé,³⁾ hogy a durrsav sóinak fölbontásánál kénköneny segítségével, a szénenynek csak fele lép föl rhodanammonium alakjában, míg másik fele mint szénsav távozik el. Ámbár Kekulé a szénsavat lényeges átalakulási terméknek tartja, még is azon körülmény, hogy a szénsav csak a kénkönenynyel kezelt folyadék fölmelegítésénél észlelhető, arra mutatott, hogy az a kénköneny hatásának higanyfulminatra csak másodlagos, — talán a szabad állapotban helyezett durrsav egyik bomlási — terménye. Valószínű volt ugyanis, hogy a szabad durrsav víz és kénköneny jelenlétében könnyen

$\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{CNS}(\text{NH}_4) + \text{CO}_2$ egyenlet szerint bomlik fel.

¹⁾ Liebig Annal. de Chemie et de Phys. 32, 316 és 33, 207.

²⁾ Gladstone Annal. d. Chem. u. Pharm. 66, 1.

³⁾ Kekulé Annal d. Chem. u. Pharm. 101, 209.

Annak megállapítása végett, hogy a szénsav a higanyfulminatnak nem közvetlen válmánya, valamint hogy a durrhigany felbontásánál kénköneny segítségével szabad állapotba helyezett durrsav felbomlása lehetőleg meggátoltassék, a felbontás a víz és meleg tökéletes távoltartása mellett eszköztetett.

Ennek okáért tökéletesen megszáritott higanyfulminat lombikban vizmentes aetherrel öntetett le, és a folyadékot keresztül 0° alatti hőmérsék mellett, jól megszáritott kénköneny gáz folyam, a fulminat tökéletes fölbontásáig vezetett.

A felbontásnál netalán keletkező szénsavnak kimutatása céljából, a lombikból kilépő gázok mézvizzen vezetettek keresztül, de nagyobb mennyiségű, 200–300 gramm higanyfulminat felbontásánál sem lehetett a mézviznek legkisebb zavarodását észrevenni. Más alkalommal a kifejlő gázok híg sósavba vezetettek, hogy netalán szinités folytán keletkezett és részben eltávozó methyamin visszatartassék. A sósav beárlásánál azonban legkisebb maradék sem észleltetett.

A higanyfulminát szétbontása után, az aether higanykéntől leszüretett, és lehetőleg alacsony hőmérséknél lepároltatott.

De még az aether forrpontja alatt szenvedett bomlást a benne oldott test, kén kiválás mellett. Ennek következtében az aether erős légfolyam segítségével pároltatott el, miközben fehér jegezes test maradt vissza, átítatva vizes sulfocyanammoniummal, mely még sok oldott kén tartalmazott.

Ha az aether elüzése után a maradékot néhány óráig állani hagyjuk, a sulfocyanammonium oldatból hosszú túalakú jegecek jегednek ki, melyek sóskasavból állanak.

Az aether maradékból, mely e szerint $\frac{1}{2}$ fehér bomlékony testből, sulfocyanammonium, szabad kén, és sóskasavból áll, az új testnek leválasztását némi elővigyázattal kell eszközölni, miután a rhodanammonium oldatból vízzel való higitásánál az oldott kén egy része azonnal leválik, mi által a test könnyen kénnel tisztátlaníttatik. Miután az új test vízben tökéletesen oldhatlan, legzélszerűbb úgy eljárni, hogy az aether maradék csészében vízzel gyorsan összeöblíttetik, és az oldat a benne úszó kénnel leöntetik. Ezen műtételt, új mennyiségű vízzel,

addig ismételjük, míg a víz még tejszint mutat, és rhodan-ammoniumra erős kémhatást gyakorol,

A testet most szűrőn addig mossuk, míg a lefutó víz vaschloriddal reactiot mutat. A tiszta vegy kisajtolatik papir között, és chlorcalium fölött megszáritatik.

Az új testnek nagy része azonban még a higanyulfid csapadékban foglaltatik, melyből aether segítségével kivonható. Az így utólagosan a csapadékból kivont mennyiségek azonkívül sokkal tisztábbak is, miután a kén és sulfocyanammonium legnagyobb mennyisége az első oldatban már eltávolított.

Az új vegy tiszta állapotban hófehér jegezes testet képez, mely görcső alatt oszlopos jegecekből álló jegecz-csoportozatokat mutat.

Vizben a test tökéletesen oldhatlan, aether és borszeszben könnyen oldódik; az utóbbiakból könnyen átjegeczithető.

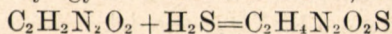
A test elemzésénél következő számokat adott:

- 1) 0,2712 gramm adott 0,1994 gramm CO_2 és 0,0890 gr. H_2O .
- 2) 0,2723 » » 0,2005 » CO_2 és 0,0795 » »
- 3) 0,2351 gramm légenysavval zárt csőben élenyitve adott 0,4780 gramm BaSO_4 .
- 4) 0,2625 gramm épen úgy kezelve adott 0,4961 gr. BaSO_4 .
- 5) 0,1925 » » » » » 0,3715 » » »
- 6) 0,2987 » a Dumas-féle módszer szerint adott 62,2 cc. légenyt, 708,5 m. m. nyomás és 4°C -nál mérve.

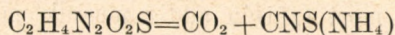
100 részben:

$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	talált					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C=20,0	20,05	20,08	—	—	—	—
H= 3,33	2,6	3,3	—	—	—	—
S=26,66	—	—	27,7	25,96	26,51	—
N=23,33	—	—	—	—	—	23,8
O=26,66	—	—	—	—	—	—

A képlet $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$, mely nevezett testre ezen értékekből vezethető le, arra mutat, hogy 1 tömecs durrsav és 1 tömecs kénköneny egyesüléséből keletkezett, mert:



A test bomlási terményei ugyanazon képletre vezetnek. Vizzel gyengén melegítve egyszerűen



egyenlet szerint szénsavra és sulfocyanammoniumra bomlik. Vizzel való bomlása azonban oly gyorsan történik, hogy a kénnek egy része kiválik, és a sulfocyanammonium mennyisége csekélyebbnek találtatik az egyenlet által kifejezettnél. Cél-szerű tehát csak igen lassan emelni a hőmérséket, mígnem a test tökéletesen fölbomlott. Az oldat azután a vízfürdőben majdnem megszáradásig bepároltatik, és a maradéknak vizzel való feloldása után a rhodanammonium légenysavas ezüsttel kicsapatik.

Vizes ammonoldattal a test már hidegben erős pezsgés alatt, ugyanazon bomlási terményeket adja. A testnek bomlása tökéletesebb, ha a vízhez 2—3 csöpp ammonoldatot adunk.

Az alább fölhozott sulfocyanammonium mennyiségek, melyek a nyert ezüstsóból számítottak ki, részint a testnek tiszta vizzel, részint 2—3 csöpp ammonoldattal kevert vizzel való fölbontása által nyertek. Az adott számok mutatják, hogy ammoniakos víz theoreticus eredményeket ad.

1) 0,2665 gramm anyag tiszta vizzel bontatott fel, és a sulfocyanammonium mint ezüstsó választatott le. A nyert sulfocyan ezüst 0,3085 grammot nyomott; ennek megfelelő 0,14124 gramm sulfocyanammonium.

2) 0,2895 gramm anyag ugyanazon úton 0,2846 gramm CNSAg adott, ennek megfelelő 0,13025 gr. CNS(NH₄). Ezen esetben 0,0155 gr. szilárd kén vált ki, a talált CNSAg azért jóval kevesebb a theoreticusnál.

3) 0,3165 gramm anyag néhány csöpp ammoniakot tartalmazó vizzel bontatott fel. Találtatott 0,4095 gr. AgCNS melynek 0,1875 gr. CNS(NH₄) felel meg.

4) 0,2735 gr. anyag ammoniakos vizzel felbontva adott 0,3750 gr. AgCNS ennek 0,17168 gr. CNSNH₄ felel meg.

5) 0,2510 gr. épen úgy kezelve adott 0,3450 gr. AgCNS melynek 0,1584 gr. CNSNH₄ megfelelő.

100 részben:

Számolt

talált

	tisztá vizzel		ammoniakos vizzel		
	I.	II.	III.	IV.	V.
	CNSNH ₄ =63,3	53,2	45,0	59,2	62,8

Ezen adatok szerint a test, a felhozott képlet megfelelő, vizzel való felmelegítésénél mennyilegesen szénsavra és sulfo-cyanammoniumra bontatik fel.

De hosszabb ideig száraz állapotban a közönségesnél valamivel magasabb hőfoknál — nyári melegnél — eltartva önmagától is szenved bomlást, sárga tömeggé változván, mely rhodanammonium és kénből áll. Száraz állapotban hevítve elpuffan, a mellett szabad ként hagy hátra. Chlormészszel hevítve végre chlorpikrin keletkezik belőle.

Az aether maradék, mint említettett, e durrsavvegyen kívül még rhodanammonium, ként és sóskasavat tartalmaz, mely utóbbiak az új vegy kimosásánál eltávolítottak.

A mosóvíz bepárlásánál előbb szilárd kén válik le, később, eléggé töményítve, sóskasav jegecedik ki, hosszú jegecsekben. A sóskasav néhányszor átjegecztetik.

Ezüstsója elemeztetett: És pedig adott:

0,4955 gr. só 0,4660 gr. AgCl.

100 részben:

$\underline{\text{C}_2\text{O}_4\text{Ag}_2}$	talált
Ag=71,0	70,7.

Az anyalúg, melyből sóskasav jegedt ki, tisztá sulfo-cyanammonium oldat, bepárlásánál jegecztömeggé meredt meg.

Ebből is az ezüstsó állítottott elő. Elemzésénél adott:

0,5463 gr. ezüstsó kénkönenyvel felb ontva 0,4046 gr 100°-nál szárított Ag₂S töt.

100 részben:

$\underline{\text{CNSAg}}$	talált
Ag=65,06	64,5

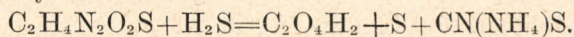
Miután a higanyfulminat felbontásánál kénköneny segítségével, a nyert új kénvegy nem az egyedüli termék, hanem azonkívül még rhodanammonium, kén és sóskasav mint olyanok észleltettek, azon kérdés támadt, vajjon azon testek az átalakulás kiegészítő részei gyanánt, vagy pedig valamely mellékesen végbemenő átalakulás terményeinek tekintendők?

Miután methyamin nem keletkezett, a szabad kén tehát nem a nitrosoport szinitése folytán nyerte eredetét, megvizsgáltatott az új kénvegy magatartása aether alatt kénköneny irányában.

E célra a tiszta száraz kénvegy aetherben való oldatán keresztül 0° alatti hőmérséknél száraz kénköneny gázfolyam hosszabb ideig vezetett. Már néhány óra lefolyása után a rhodanammonium, és sóskasav keletkezését lehetett kimutatni.

E célra az aether légfolyam által elpároltatott, és a maradék, mely még változatlan kénvegyből és szabad kénből áll, hideg vízzel kivonatott. A vizes kivonatban a rhodanammonium vaschlorid, a sóskasav pedig ammoniak és mészhlorid segítségével mutatott ki.

Ezen kísérlet segítségével egyúttal a melléktermények — a kén rhodanammonium és sóskasav — eredete ki van mutatva és bebizonyítva, hogy az új kénvegy még egy tömecs kénköneny fölvétele mellett



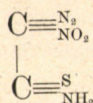
egyenlet szerint tovább szenved átalakulást.

A felsorolt vizsgálati eredményekből kitűnik azon tény, hogy a higanyfulminatban foglalt higany alkalmas körülmények alatt, köneny által helyettesíthető, hogy tehát a durrsav, ha csak a helyettesítés pillanatában is, szabad állapotban létezik. Kevés állandósága miatt azonnal egy tömecs kénkönenyt köt meg, állandóbb sulfidvegy létesítése végett, mely utóbbi nem előnyös körülmények között rhodanammonium és szén-savra bomlik, tehát ugyanazon bomlási terményekre, melyek Kekulé által, a higanyfulminat víz alatti felbontásánál kénköneny segítségével észleltettek.

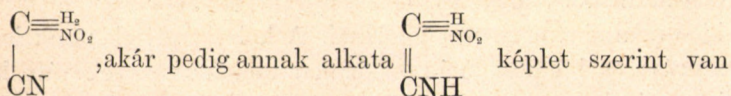
Mi a $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ alkatú test constitutioját illeti, ez kísérletek által, rendkívül könnyű bomlékonyságánál fogva

nem állapítható meg biztosan. Ez irányban tett néhány kísérlet eredmény nélkül maradt, minthogy minden behatásnál rhodanammónium és szénsavra bomlik. Réz és higanysókból azonnal kéncyanfémet választanak le.

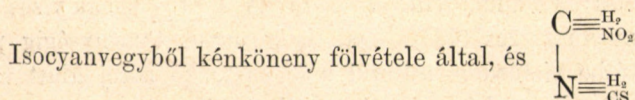
Úgy hiszem, nem tévedek, ha e testnek constitutióját következő szöveti képlet segítségével fejezem ki.



constitúciója alig lehet más, akár a durrsav nitroacetonitril



összetéve; Alig lehet egyetlen tömecs kéncövény assimilálása után más alkatú testre következtetni.



képlet szerint összetett test, melyben az amidsoport légényparánya öt értékű szerepet játszik, nem igen valószínű, legalább eddig ily szerkezetű amidvegyületek határozottan nem ismeretesek.

Az új durrsavvegy a fentebbi képlet szerint kénhugyany származék lenne, hogy azonban eredetére utaljon, czélszerűen »hydrothiondurrsav«-nak vélem azt elnevezhetni.

A durrsav alkatára a két isomer nitroacetonitrilből, melyeket az ammoniumfulminatból nyertem, és azok tanulmányozása után reményem van biztos következtetéseket vonhatni.

Az eredményekről annak idején a m. t. Akadémiát szándékom értesíteni.

VIII. A higanyfulminát néhány kettős sójáról.

1. Higanyfulminát-cyankalium.

A higany fulminát tiszta állapotban való előállításánál említettem, hogy a higany fulminat tömény cyankalium oldatban könnyen oldódik, mely oldatból hig sósav segítségével, a fulminat ismét fehér jegeczpor alakjában leválasztatik. A higanyfulminat cyankaliumban való oldékonyságának oka egy vízben könnyen oldható kettős sónak keletkezése. E kettős só akkép nyerhető; hogy tömény — kissé megmelegített cyankalium oldatba fölösleges higanyfulminatot viszünk. E mellett constatáltatott, hogy egy tömecs cyankalium, épen egy tömecs higanyfulminatot képes föloldani. A keletkezett oldatnak leszűrése és kihülése után csakhamar túalakú jegeczek válnak le, melyek nagymérvű oldékonyságuknál fogva, vízből csak nehezen jegeczithetők át. A kettős só azonban borszeszben is oldható, és ezen oldószer igen alkalmas csekély mennyiségű szénsavas kalium eltávolítására. A kettős sónak vizes, valamint borszeszes oldata csak is bizonyos töménységig párolható be vízfürdön, azontúl a só sustorgó zörej alatt szürke kemény kéreg hátrahagyása mellett felbomlik.

Legzélszerűbb e szerint az oldatnak légszivattyú alatti elpárologtatása.

A kettős só túalakú jegeczeket képez, melyek kissé sárgás színnel bírnak, és nedves levegőn szétfolynak.

Elemzésnél következő számértékeket adtak:

0,3975 gramm só adott 0,2630 gramm 100° szárított HgS.

100 részben:

$C_2HgN_2O_2, CNK$	talált
$\underbrace{\hspace{1.5cm}}$	
Hg=57,5	57,02,

2. Higanyfulminát-sulfocyankalium.

Ha a higanyfulminát sulfocyankalium oldattal kissé megmelegítették és leszűretik, a szürletből bizonyos idő múlva apró lemezek válnak ki, melyek fulmináttal tisztátlanitva vannak. A kettős só nem jegeczithető át, mivel vízben feloldva részben ismét sulfocyankalium és fulminátra bomlik.

Ezen okból a kettős só csak iszapolás által lehetett a nehezebb fulmináttól elválasztani. Tisztában állitható elő, ha a sulfocyanalium oldata fulmináttal gyakori összerázás mellett hosszabb ideig áll. Miután azonban a fulminat oldékonysága sulfocyanalium oldatban csekély, csak is kis mennyiségek nyerhetők ezen sóból.

A kettős só egy tömecs fulminat és egy tömecs sulfocyanaliumból áll, mint következő elemzési eredmény mutatja:

0,3585 gramm kettős só adott 0,2185 gramm HgS.

100 részben:

$C_2HgN_2O_2, CNSK$	talált
$\underbrace{\hspace{10em}}$ $Hg=52,49$	52,54.

3. Higanyfulminát-sulfocyanammonium.

Az előbbinek tökéletesen megfelelő kettős só nyerhető higanyfulminát és sulfocyanammonium oldatból. Ezen só, miként az előbbi, lemezeket képez, és vízben oldva kissé nehezebben bomlik fel.

A közlött vizsgálat eredményei rövideden következő pontokban foglalhatók össze:

1. A higanyfulminátban a higany felét nem lehet ammonium által helyettesíteni, mint azt Gladstone a rézfulminátnál eszközölte, miáltal rézfulminát-ammonium vegyet nyert

2. Az ammoniak vizbeli oldata, úgy mint a zsírsav és az illatos testek sorozatába tartozó elsőrendű aminok, továbbá fémhydroxydok — mint az a kalium-hydroxydra ki van mutatva — olyformán hatnak a higanyfulminátra, hogy a fém elég alakjában válik le, míg organicus maradéka cyan és cyansavra bomlik, illetőleg ezen vegyeknek származékai: guanidin és huygany keletkezik.

3. A közlött, valamint más kísérletekből nagy valószínűséggel következtethetni, hogy a fulminátok szétbomlását, a fém élenyülése a nitrocsoport által, továbbá a cyansav (szénsav és légeny) és cyannak keletkezése okozza. Az ezüstfulminat felbomlásánál ütés következtében cyanezüst keletkezik, és szén-

sav és légeny pedig oly viszonyban, mint 2 1-hez, tehát épen azon arányban, mint a hogy azok a cyansav bomlásánál jönnek létre.

4. A felhozottat tekintetbe véve, világos, miért csupán oly fémekkel lehetséges állandó durrsav sókat nyerni, melyek nehezen élenyithetők, mint p. o. Ezüst, Hígany. Könnyen élenyithető fémek, mint Réz, Zink pedig már a közönségesnél kevésbé magasabb hőfoknál könnyen bomlékony vegyeket képeznek. Az alkali és földalkali fémek vegyei pedig egyátajában nem létezhetnek durrsavval.

5. A fulminátokban a fém brom és jód által, valamint alkalmas körülmények közt köneny által is helyettesithető, az az a durrsav szabad állapotban leválasztható. Az elszigetelést gátoló nehézségek csekély állandóságában keresendő, vagy is abbéli törekvésében, hogy állandóbb vegyeket alkothasson.



2739-1922/23

módja. Szabó. 16 kr. — IX. A gombák jelleme Haszlinzsky. 10 kr. — X. Adatok a zsírfelszívódáshoz. Thanhoffer. 60 kr. — XI. Adatok a madárszem fésűjének szerkezetéhez és fejlődéséhez. Mihálkovicz. 25 kr. — XII. A vese vérkeringési viszonyairól. Högyes. 50 kr.

Negyedik kötet. 1873.

I. A magyar gombászat fejlődéséről és jelen állapotáról. Kalchbrenner. 25 kr. — II. Az Aethyloxalátnak hatásáról a Naphtylaminra. Balló. 10 kr. — III. A salvinia natans spóráinak kifejlődéséről. Jurányi. 20 kr. — IV. Hyrtl Corrosio-anatomiája. Lenhossek. 10 kr. — V. Egy új módszer a földpátok meghatározására közetekben. Szabó. 80 kr. — VI. A beocsini márga földtani kora. Hantken. 10 kr.

Ötödik kötet. 1874.

I. Emlékbeszéd Kovács Gyula fölött. Gönczy. 10 kr. — II. Magyarországnak téhelyröpiinek futoncztéléi. Frivaldszky. 40 kr. — III. Beryllium és alumínium kettős sók. Welkóv. 10 kr. — IV. Jelentés a Capronamid előállításának egy módjáról. Fabinyi. 10 kr. — V. Időjárás viszonyok Magyarországnak 1871. évben; különös tekintettel a hőmérsékre és csapadékra. 7 táblával. Schenzl. 50 kr. — VI. A Nummulitok rétegzeti (stratigraphiai) jelentősége a délnyugati középmagyarországi hegység ó-harmadkori képződményeiben. Hantken. 20 kr. — VII. A vízből való élet- és vagyonmentés és eszközei. Kenessey. 20 kr. — Adatok a látahártya-maradvány kórodai ismeretéhez. VIII. Hirschler. 15 kr. — IX. Tanulmány a régi zsidók orvostanáról. Dr. Rózsa. 25 kr. — X. Emlékbeszéd Agassiz Lajos k. tag fölött. Margó. 15 kr. — XI. A rakováci sanidintrachyt (?) és földpátjainak vegyelemzése. Koch. 10 kr.

Hatodik kötet. 1875.

I. Emlékbeszéd gr. Lázár Kálmán felett. Xántus. 10 kr. — II. Dorner József emléke. Kalchbrenner. 12 kr. — III. Emlékbeszéd Török János l. t. felett. Érkövy. 12 kr. — IV. A suly- és a hő állítólagos összefüggéséről. Schuller. 10 kr. — V. Vizsgálatok a kolozsvári m. k. tud. egyetem vegytani intézetéből. Dr. Fleischer. 20 kr. — VI. A knyahinai meteoritkő mennyileges vegyelemzése. Dr. Than. 10 kr. — VII. A színézésről indirect látás mellett. Dr. Klug. 30 kr. — VIII. Egy felszíni Hypogaeus. Haszlinzsky. 10 kr. — IX. A margitszigeti hévforrás vegyi elemzése. Than. 10 kr. — X. Öt közlemény a m. k. Egyet. vegytani intézetéből. Előterjeszti Than. 20 kr. — XI. A közetek tanulmányozásának módszerei stb. Dr. Koch. 30 kr. — XII. Nyolcz közlemény a m. k. egyetem vegytani intézetéből. Előterjeszti Than. 30 kr.

Hetedik kötet. 1876.

I. Vizsgálatok a kolozsvári m. k. tud. egyetem vegytani intézetéből. Közli Dr. Fleischer	20 kr.
II. Báró Prónay Gábor emléke. Haberer	12 kr.
III. A légnyomás változásainak pontos meghatározásáról. Schuller	10 kr.
IV. Négy közlemény a m. kir. orvosi tanintézetből. Bemutatja Dr. Thanhoffer	50 kr.
V. Pólya József emléke. Dr. Török	10 kr.
VI. Tanulmányok a talaj absortiója fölött. Dr. Pillitz	20 kr.
VII. A szőlő öbölje. Haszlinzsky	10 kr.
VIII. Az agy féltékéinek és a kis agynak működéséről. Balogh	40 kr.

	Ára
IX. Krystálytani vizsgálatok a be ^t léri wolnyon. 3 képtáblával. Szécskay	30 kr.
X. Az agy befolyásáról a szívmozgásokra. Balogh	10 kr.
XI. Két isomér Monobromitronaphthalinról. Dr. Fabinyi	10 kr.
XII. Kubinyi Ferencz és Ágoston életrajzuk. Nendtvich	10 kr.
XIII. Jelentés Görögországba tett geologiai utazásairól. Dr. Szabó	10 kr.
XIV. A felsőbányai trachit wolframitja. 1 táblával. Dr. Kren- ner	10 kr.
XV. Vizsgálatok a kolozsvári m. k. tud. egyetem vegytanin- tézetéből. 6) A cyansav vegyületek szöveti alkatáról. Dr. Fleischer	10 kr.
XVI. A villányosság kiegyenlődése a szikrában és a szigetelők oldalinfluentája. Kont	10 kr.

Nyolczadik kötet. 1877.

I. Az isogonok rendhagyó menetéről magyarország erdélyi részeiben. Schenzl	40 kr.
II. A hortobágyi keserűvíz elemzése. Dr. Schvarczer	10 kr.
III. Adatok a járulékos gyökerek fejlődéséhez. Schuch	10 kr.