

II.

Isomer vegyületek égési hője.

Bevezetés.

A kémiai reakcióknál és így az égéstüneményénél fellépő hőmennyiségek meghatározásával s annak mérésével már régen foglalkoznak a kemikusok, hogy a kutatások révén nyert adatok alapján megállapítsák az összefüggést a keletkező hőmennyiségek és a reakcióban szereplő vegyületek kémiai sajátosságai között.

Meglehetősen hosszú idő telt azonban el, a míg a módszereket és eljárásokat annyira tökéletesítették s oly pontos és beváló készülékekkel rendelkezhettek, hogy megbízható eredményeket kaptak, nemcsak a gyakorlat számára, de a tudományos vizsgálódásokra is.

A thermochemiai módszereken alapuló meghatározások révén nyert adatok nemcsak tudományos kutatásokra bírnak nagy jelentőséggel, de a gyakorlati technikai tudományok fejlődésére és így első sorban is a kohászati és géptani praxisra nagy kihatással voltak s az ezzel karöltve járó nagy-ípart is a mai modern alapokra fektették. Legújabbán pedig az orvosi tudományban az élettani processzusokon alapuló anyagcsere lefolyásánál, az emésztési szervek működésénél mint vizsgáló módszer fontos szolgálatokat tesz.

A thermochemia számos feladata közül egyike a fontosabbaknak annak a kifürkészése, hogy az egyforma, de a

molekula különböző helyén levő gyökök minő befolyást gyakorolnak az égési hőre, léteznek-e bizonyos törvényszerűségek e részt stb.

Az organikus chemia köréből való s nagyrészt a gyakorlatban is használt isomer vegyületeket tettem én is ily irányú vizsgálódások tárgyává, a végből, hogy kipuhatóljam, hogy a substituáló gyökök és ezek helyzeti állása mennyiben befolyásolják az égési hőt s mekkora különbség van az isomer vegyületek égési hője között.

Kísérleti rész.

Az isomer vegyületek égési hőjének meghatározására kísérleteimet a BERTHELOT—MAHLER—KROEKER-féle caloriméteres bombával végeztem, melynek berendezését és a vele való bánásmódot dr. RuzITSKA B. egyetemi magántanár részletesen és kimerítő alapossggal egy idevonatkozó értekezésében: „A szénvegyületek égési hőjének meghatározása és azok egyidejű mennyileges elemzése“¹ leírta, a miért is dolgozatomban az ismétlést mellőzöm; mielőtt azonban kísérleteim eredményét közölném, a kísérletek végrehajtásáról s az ezeknél észlelt tapasztalataimról számolok be.

Az elégetett anyagaim kizárólag szilárdak voltak, KAHLBAUM-féle készítmények, a melyeket vegyi tisztaságuk ellenőrzése szempontjából olvadáspontjukra vizsgáltam meg.

A finom porrá zúzott anyagból mintegy két grammot óraüvegen a nedvességtartalom elűzése végett az illető anyag olvadás pontján alul fekvő hőmérsékleten vízszárítóban addig hevítettem, míg az exsiccatorban való kihűlés után súlya állandó maradt. Erre rendszeren két óra volt szükséges.

Az így előkészített anyagból rendszeren 0.4—0.6 gramm mennyiséget sajtoltam briketté egy erre szolgáló készülékben.

¹ M. Tud. Akadémia. Math. és természettud. közlemények. XXVIII, köt. 2. szám. 1904.

0.6 grammon alúli mennyiséget csak azokból az anyagokból vettem, a melyeknek égési hője igen magas.

Hogy anyagaim hogyan égnék, arról BUNSEN-láng segélyével szereztem tájékozást s egy ízben sem látszott szükségesnek az, hogy — tökéletes égés elérése kedvéért — pótlék anyagokkal keverjem. Tényleg égetéseim után egy ízben sem maradt hátra szilárd anyag, vagy korom, mely tökéletlen elégésre váltott volna. Nagyobb mennyiségű szilárd maradékot csak a lygosin és naphtalin sulfosavnak nátrium sóinál kaptam.

Az elégetés 20—25 atmf. nyomásu oxgyén-gázban történt, ehhez a szükséges oxgyént ELKAN-féle sűrített oxgyént tartalmazó aczél palackzból vezettem a bombába, a nyomást pedig a bomba előtt alkalmazott manométeren olvastam le.

Rendes körülmények között, vagyis ha az anyag könnyen égett s 0.6 grammnál nem volt több, 20 atmf. nyomás alatt történt az égetés; csak akkor alkalmaztam 25 atmf. nyomást, a midőn az anyag nehezebben volt elégethető, vagy pedig ha 0.6 gr.-nál nagyobb mennyiséget égettem el.

A caloriméterbe minden kísérlet előtt 2100 gramm szobahőmérsékletű destillált vizet mértem le s beléhelyeztem a felszerelt bombát, a keverőt és a századfokokra osztott hőmérőt. Az előkísérlet 10 perczig tartott. Minden percz végén feljegyeztem a hőmérő állását. A tizedik percz végén történik az elektromos áram bekapcsolásával a meggyújtás, mely művelet után pár másodpercz múlva már a hőmérő erős emelkedése jelzi a bekövetkezett reactiót, egy pár percz múlva eléri a higanyszál a maximumot, a mely fokon egy kis időre megállapodik; ez rendszerint 4—5 percz múlva szokott bekövetkezni. Ezzel a főkísérlet, azon percztól kezdve, midőn a thermometer higanyszála sülyedni kezd, véget ér s kezdetét veszi az utókísérlet ideje, ez ismét 10 perczig tart, minden percz végén feljegyezzük a higanyszál állását. A kísérlet most véget ért, a bombát a calorimeterből kivesszük s megtöröljük, megnyitjuk a csavaros-szelepet és az égési termények és a feles oxgyen eltávoztása után nyitjuk ki a bomba fedelét.

A caloriméter keverőjének egyenletes mozgását eleintén kézzel végeztem, azonban a majdnem félóraig tartó kísérlet

alatt egyrészt ez igen fáradságos volt, másrészt a gyújtó áram bekapcsolása s minden perc végén a hőmérsék feljegyzése pedig a keverőnek egyenletes mozgatásában akadályoztak. Elmél-fogva a keverő hajtó szerkezetét turbinával hoztam működésbe, a mely tetszés szerint volt szabályozható s a keverőnek állandó járását biztosított.

Kísérleteim alatt a főkísérlet átlag öt perczig tartott; s a hőmérséklet, a melyet az $\frac{1}{100}$ -ad fokokra beosztott hőmérőn nagyító lencsével olvastam le, $1\frac{1}{2}$ — 2° C-al emelkedett; s hogy ennél nagyobb hőemelkedés ne forduljon elő, ehhez viszonyítva igyekeztem megválasztani az elégetendő anyag mennyiségét, tekintettel arra, hogy a hőmérséklet emelkedésének maximuma ne nagyon lépje túl a szoba rendes hőmérsékletét, valamint a caloriméterben a bombát környező víz hőmérséklete is legfeljebb $\frac{1}{2}^{\circ}$ C-al különbözött a levegő hőmérsékénél.

A feljegyzett adatokból kiszámíthatjuk az égéshő értékét, ha ismerjük a caloriméter szerkezet vízértékét is.

Azon hibaforrást, melyet a caloriméter környezetének befolyása gyakorol a kísérlet valódi eredményére, a REGNAULT-PFAUNDLER-STOHMANN-féle formulával határozzuk meg.¹

Kísérleteim közül az égési hő meghatározására a resorcinra vonatkozó példát közlöm.

A caloriméterben lévő víz súlya: 2100 gr.

Szoba hőmérsék: 18.5° C

Az oxgyén nyomása a bombában: 20 atmf.

A briket súlya vasdróttal 0.4124 gr.

Vasdrót súlya 0.0100 „

A kísérlethez vett tiszta resorcin súlya . 0.4024 gr.

A kísérlet három phásisában a calorimeter vízének megfigyelt hőmérséklete a következő táblázatból látható:

¹ STOHMANN értekezése: Journ. pr. Chemie, 1889. 147 K. 518.

	Előkísérlet		Főkísérlet		Utókísérlet	
	Leolvasás	Diff.	Leolvasás	Hőemelkedés	Leolvasás	Diff.
	τ	v	t	t	τ_1	v_1
1	18·162	+	18·182	18·182	19·215	—
2	18·170	0·008	18·800		19·213	0·002
3	18·173	0·003	19·180		19·211	0·002
4	18·177	0·004	19·215		19·210	0·001
5	18·178	0·001	19·218	19·218	19·210	0
6	18·180	0·002	Diff.	1·036	19·207	0·003
7	18·180	0			19·206	0·001
8	18·180	0			19·205	0·001
9	18·181	0·001			19·203	0·002
10	18·182	0·001			19·202	0·001
Összeg	181·763	0·020	94·595	37·400	192·082	0·013
Közép- érték	18·176	0·002			19·208	0·001

A caloriméter vizének hőmérséklete tehát az anyag elégséges következtében $1\cdot036^\circ\text{C}$ -al emelkedett; a valódi hőemelkedést megkapjuk, ha a hibaforrást is tekintetbe vesszük, amit a caloriméter környezetének befolyása gyakorol; e hibaforrás nagysága a REGNAULT—PFAUNDLER—STOHMANN-féle képlet alapján lesz:

Correctio =

$$= \frac{v-v_1}{\tau_1-\tau} \left(\frac{t_2-t_1}{9} + \frac{t_1+t_n}{2} + \sum_1^{n-1} (t) - n\tau \right) - (n-1)v$$

Ezen képletben

v = az előkísérleti hőmérsékkülönbségek középértéke

v_1 = az utókísérleti

τ = az előkísérlet hőmérséklet leolvasásainak középértéke

τ_1 = az utókísérlet

$t_1 t_2 t_3 \dots t_n$ = a főkísérlet hőmérsék-leolvasási értéke
 n = a főkísérlet hőmérsék-leolvasásainak száma.

A kísérlet alapján a feljegyzeti adatokat helyettesítve:

$$v-v_1 = 0\cdot002 - (-0\cdot001) = 0\cdot003^0$$

$$\tau_1-\tau = 19\cdot208 - 18\cdot176 = 1\cdot032^0$$

$$\frac{t_2-t_1}{9} = \frac{18\cdot800-18\cdot182}{9} = \frac{0\cdot618}{9} = 0\cdot068^0$$

$$t_1 + t_n = \frac{18 \cdot 182 + 19 \cdot 218}{2} = \frac{37 \cdot 400}{2} = 18 \cdot 700^\circ$$

$$\sum_1^{n-1} (t) \quad \text{a jelen esetben} =$$

$$= \sum_1^4 (t) = t_1 + t_2 + t_3 + t_4 = 75 \cdot 377^\circ$$

$$n\tau = 5 \times 18 \cdot 176 = 90 \cdot 880^\circ$$

$$(n-1)v = 4 \times 0 \cdot 002 = 0 \cdot 008^\circ$$

ebből a correctio lesz: =

$$= \left[\frac{0 \cdot 008}{1 \cdot 032} \times (0 \cdot 068 + 18 \cdot 700 + 75 \cdot 377 - 90 \cdot 880) \right] - 0 \cdot 008$$

$$\text{Corr.} = 0 \cdot 001^\circ$$

A corrigált hőemelkedés tehát: $1 \cdot 036 + 0 \cdot 001 = 1 \cdot 037^\circ$.

E hőemelkedés a caloriméterben foglalt vízre vonatkozik, miért is ennek súlyával szorozzuk s a keletkezett hő =

$$1 \cdot 037 \times 2100 = 2177 \cdot 70 \text{ caloria.}$$

Ezen hőmennyiségből levonandó még a vasdrót égés hője, mely az anyaggal együtt égett el; $0 \cdot 0100$ gr. vasdrót égési hője = $16 \cdot 07$ caloria

$$2177 \cdot 70 - 16 \cdot 07 = 2161 \cdot 63 \text{ caloria.}$$

Miután e meleget $0 \cdot 4024$ gr. resorcin idézte elő, 1 gr. resorcinnak az égési hője:

$$0 \cdot 4024 : 2161 \cdot 63 = 1 : x \quad x = 5371 \cdot 84 \text{ cal.}$$

Elhhez a caloriméter vízértékét hozzáadva, (mely ismételt meghatározások alapján 517 cal.):

$$5371 \cdot 84 + 517 = 5888 \cdot 84 \text{ cal.}$$

A resorcin égési hője = 5888 \cdot 84 caloria.

Az alább összeállított táblázatban a vizsgált vegyületek égési hőjét közlöm. A középérték kiszámítására két-, illetőleg három kísérlet közel álló értékét használtam.

Egyes esetekben 4—6 égetést is kellett végeznem s ezek közül azon három egymáshoz legközelebb álló kísérleti eredményt vettem a közép érték megállapításához, a melyek a kísérleti hiba határain (30—40 caloria) belül estek. Némely esetben elegendőnek bizonyult egy ellenőrző kísérlet is. Az égési hő értékek állandó nyomásra vonatkoznak.

Kísérleti adatok.

Sorszám	Vegyület neve és képlete	Olv. p.	Fonp.	Égési hő 1 gr. anyagra	
				Kísérletileg talált	Középérték
1 2 3	Brenzcatechin: $C_6H_6O_2$ " "	104°	245°	5899·4 5836·6 5847·3	5861·1
4 5	Resorcin: $C_6H_6O_2$ "	110°	280°	5853·2 5888·8	5871·0
6 7	Hydrochinon: $C_6H_6O_2$ "	169°	285°	5867·2 5884·1	5875·6
8 9 10	o. Nitrobenzoészav: $C_7H_5NO_4$. " . " .	147°	—	4337·7 4380·6 4365·2	4361·1
11 12 13	m. Nitrobenzoészav: $C_7H_5NO_4$. " . " .	141°	—	4395·4 4297·0 4350·5	4347·6
14 15 16	p. Nitrobenzoészav: $C_7H_5NO_4$. " . " .	238°	—	4322·5 4372·2 4333·8	4342·8
17 18 19	m. Oxybenzoészav: $C_7H_5O_3$. . " . . " . .	200°	—	5038·6 5064·2 5021·8	5041·5

Sorszám	Vegyület neve és képlete	Olv. p.	Forrp.	Égesi hő 1 gr. anyagra	
				Kisérletileg mállt	Középték
20	p. Oxybenzoësav: $C_7H_6O_3$. . .	210°	—	5010·1	4989·7
21	" . . .			4950·6	
22	" . . .			5008·5	
23	o. Nitroanilin: $C_6H_5N_2O_2$. . .	71°	—	5314·8	5338·4
24	" . . .			5328·8	
25	" . . .			5371·8	
26	m. Nitroanilin: $C_6H_5N_2O_2$. . .	114°	285°	5260·6	5301·7
27	" . . .			5313·8	
28	" . . .			5330·9	
29	p. Nitroanilin: $C_6H_5N_2O_2$. . .	147°	—	5280·5	5280·1
30	" . . .			5279·8	
31	o. Acetotoluid: $C_9H_{11}NO$. . .	107°	296°	7263·3	7270·1
32	" . . .			7277·0	
33	p. Acetotoluid: $C_9H_{11}NO$. . .	147°	307°	7255·0	7260·2
34	" . . .			7265·5	
35	p. Amidoacetophenon: C_8H_9NO	106°	—	(6969·4)	7100·8
36	"			7086·8	
37	"			7137·2	
38	"			7078·5	
39	α Naphtylamin: $C_{10}H_9N$. . .	50°	300°	8122·7	8129·5
40	" . . .			8075·4	
41	" . . .			8190·4	
42	β Naphtylamin: $C_{10}H_9N$. . .	112°	—	8118·1	8111·6
43	" . . .			8085·6	
44	" . . .			8131·3	
45	α Naphtol: $C_{10}H_8O$	94°	280°	7603·6	7635·8
46	"			7675·8	
47	"			7628·2	

Sorszám	Vegyület neve és képlete	Olv. p.	Forrp.	Égési hő 1 gr. anyagra	
				Kísérletileg talált	Középérték
48	β Naphtol: $C_{10}H_8O$	129°	290°	7606·6	7628·3
49				7658·2	
50				7620·3	
51	α Acetnaphthalid: $C_{12}H_{11}NO$. .	159°	—	7303·3	7302·8
52				7302·3	
53	β Acetnaphthalid: $C_{12}H_{11}NO$. .	132°	—	7483·4	7490·6
54				7497·8	
55	α Naphtalinsulfosavas nátrium: $C_{10}H_7SO_3Na$	—	—	4627·1	4637·1
56				4654·6	
57				4629·8	
58	β Naphtalinsulfosavas nátrium: $C_{10}H_7SO_3Na$	—	—	4721·9	4729·9
59				4738·0	
60	Asaron: $C_{12}H_{16}O_3$	67°	296°	7101·2	7113·6
61				7104·4	
62				7135·4	
63	Asarylaldoxym: $C_{10}H_{12}N_2O_4$ α (vörös sóból nyert)	138·5°	—	(5865·6)	5768·5
64				5737·8	
65				5771·2	
66				5796·6	
67	Asarylaldoxym: $C_{10}H_{12}N_2O_4$ β (zöld sóból nyert)	138°	—	5750·6	5771·1
68				5774·6	
69				5788·3	
70	Asarylaldehd: $C_{10}H_{10}O_4$. .	112°	—	5870·3	5863·7
71				5857·2	
72	Lygosin: $C_{17}H_{14}O_2$	(1559) bomlik	—	6571·0	6540·8
73				6507·7	
74				6543·7	

Sorszám	Vegyület neve és képlete	Olv. p.	Forrp.	Égési hő 1 gr. anyagra	
				Kísérletileg talált	Középérték
75	Chininlygosin : $C_{37}H_{60}N_4O_7$. . .	114°	—	7266·5	7284·5
76	„ . . .			7303·9	
77	„ . . .			7283·1	
78	Lygosin natrium : $C_{17}H_{19}Na_2O_3$	—	—	4586·4	4572·7
79	„			4559·1	
80	Benzoylacetone : $C_{10}H_{10}O_3$. . .	60°	261°	6883·1	6914·2
81	„ . . .			6911·3	
82	„ . . .			6948·4	
83	Benzylidenacetone $C_{10}H_{10}O$. . .	41°	262°	7891·3	7890·5
84	„ . . .			7850·4	
85	„ . . .			7929·9	
86	Dibenzylidenacetone : $C_{17}H_{14}O$	112°	—	8204·2	8193·2
87	„			8182·3	

A substituáló gyökök és helyzetük befolyása az égési hőre.

A gyökök befolyása az égési hőre az egyes isomer vegyület csoportok égési hőjének összehasonlítása révén tűnik ki.

Igy constatálhatjuk azt, hogy a gyökök minőségének befolyása az égési hőre a leghatározottabban nyilvánul, ellenben a gyökök helyzete a legtöbb esetben csak igen kis mértékben változtat az égési hő értékén, úgy, hogy tekintetbe véve a kísérleti hibákat (30—40 cal.) igen nagy óvatossággal kell a kérdés megítélésénél eljárunk.

Az összehasonlítást a phenol sorozat tagjainál kezdem. Itt azt tapasztaljuk, hogy a hydroxyl (OH) gyökök számának növekedésével az égési hő értéke nagyban csökken, mert a míg az egy (OH)-t tartalmazó phenol ($C_6H_5 \cdot OH$) égési hője 7700 caloriát közepes értékben, a dihydroxyl vegyületeknél (brenzcatechin stb. $C_6H_4(OH)_2$) már csak 5860 cal., míg a három hydroxylal bíró vegyületek (pyrogallol: $C_6H_3(OH)_3$) 4980 caloriát adnak.

A belépő hydroxyllok számáraal tehát az égési hő értéke fokozatosan csökken.

A dihydroxyl phenolok égési hője középértékben 5860 cal., ha azonban egy hydroxylt a carboxyl (COOH) gyökkel helyettesítünk, az előálló oxybenzoësav égési hője azt mutatja, hogy a carboxyl gyök belépése az égési hőben lényeges csökkenést jelent, a mennyiben az oxybenzoësavak ($C_6H_4 \cdot OH \cdot COOH$) égési hője középértékben csak 5000 cal.

A dihydroxy phenolok égési melege az ortho vegyülettől a meta állásban levőn át a para felé haladólag növekedést mutat. Az oxybenzoësavak ellenben a fordított sorrendet követik.

A nitrobenzoësavak égési hője, — a mint a táblázatból kivehető — még sokkal kisebb, mint az oxybenzoësavaké, a mi a nitro gyök igen jelentékeny leszállító befolyását mutatja. Sorrend dolgában különben megegyeznek az oxybenzoësavakkal.

Az isomer vegyületek e három csoportjára nézve érdekes az, hogy a két (OH)-t tartalmazók, vagyis a dioxybenzolok égés hője 6000 cal. körül jár, az egy (OH)-t s egy carboxylt

¹ Journ. f. pract. Chemie 45, 332.

tartalmazó oxybenzoősavaké 5000 cal. körül, míg a nitrobenzoősavak égési hője már a 4000 caloriára súlyled le.

A nitroanilinekben ($C_6H_4 \cdot N O_2 \cdot N H_2$) szemben a nitrobenzoősavakkal mintegy közel 1000 caloriával növekedik az égési hő. A három nitránilin égési hője pedig az ortho vegyülettől a metán át a para felé észrevehetőleg esökken.

STOMANN, KLEBER és LANGBEIN az *Anilin*¹ ($C_6H_5 \cdot N H_2$) égési hőjét 8760 caloriának találták, még a nitroanilinek égési hője, középértékben 5300-nak adódik ki. *Nitrocsoport belépés tehát az égési hőt* ebben az esetben $8760 - 5300 = 3460$ caloriával *csökkenti*, vagyis az eredeti értéknek 60%-ára szállítja le.

Ha a nitro gyök helyét az acetyl gyök ($C H_3 \cdot C O$) foglalja el, úgy az égési hő 1800 caloriával emelkedik, a mint ez az amidoacetophenonnál ($C_6H_4 \cdot N H_2 \cdot C O \cdot C H_3$) tapasztalható, a melynek égési hője 7100 cal., míg a nitroanilineké középértékben csak 5300.

Az acetophenon ($C_6H_5 \cdot C H_3 \cdot C O$) égési hője $8230 \cdot 4$ cal² tehát 1100 caloriával magasabb mint az amidoacetophenon égéshője; a miből világosan kitűnik, hogy az *amido gyök a hydrogénnel szemben a vegyületek égési hőjét csökkenti*, ellenben a *carboxyl gyökkel szemben csaknem ugyanoly mértékben emeli*. (Nitroanilineknél).

Az asaron vegyületeknél, nevezetesen magánál az asaronnál (propenyl trimethoxybenzol: $[C H_3 O]_3 \cdot C_6 H_2 \cdot C_3 H_5$) az égési hőt 7113·6 caloriának találtam. Az asaronaldehynél (trimethoxybenzaldehyd: $[O C H_3]_3 \cdot C_6 H_2 \cdot C O H$) már a caloriák száma nagyot csökkent, mert ennek égési hőjét 5863·7 caloriában állapítottam meg. A esökkenést a propenyl ($C_3 H_5$) gyököt helyettesítő aldehyd ($C O H$) gyök idézi elő.

Még nagyobb esökkenést találunk az α és β asaronal-doxymnál ($[O C H_3]_3 \cdot C_6 H_2 \cdot [C N \cdot N O H]$), a mennyiben ezek a vegyületek 5768·5, illetőleg 5771·1 caloriát termelnek.

A kettős gyűrűláncolatot képező naphthalin vegyületek sorozatában a naphthalinnak ($C_{10} H_8$) van a legmagasabb égési hője: 9623·5 caloria.³ Hydroxylal képezett származékának a naph-

¹ LANDOLT u. BÖRNSTEIN. Phys. Chem. Tabellen II. 1894. 366₀.

² J. pr. Chem. STOHMANN u. KLEBER. 1892. 10. 420.

³ LANDOLT u. BÖRNSTEIN. Phys. Chem. Tabellen II. 1894.

tolnak ($C_{10}H_7 \cdot OH$) 2000 caloriával alacsonyabb az égés melege. A naphtalin égésmelegéhez képest azonban lényegesen kisebb a csökkenés az amido gyökkel képezett származékánál, a naphtyl aminnél ($C_{10}H_7 \cdot N H_2$), hol közelítőleg 8100 cal.-t észleltem. Mindkét származéknál a β állás valamivel kevesebb caloriát ad.

Tehát az amido gyök a hydroxylal szemben, miként ezt a phenol és anilinnál is tapasztalhatjuk, *lényegesen növeli* az illető vegyületek égési melegét.

Ha azonban olyan vegyületet vetünk elégetés alá, a melynél az NH_2 gyök egy hydrogénje helyébe egy acetyl gyököt helyettesítünk, (acetnaphtalidek: $C_{10}H_7 \cdot N H \cdot C H_3 C O$) úgy a caloriák számát az egyszerű NH_2 gyököt tartalmazó vegyületekkel (naphtylaminek) szemben lényegesen kisebbnek találjuk.

Ha a naphtalinban egy hydrogén atomot egy $-SO_3H$ gyökkel helyettesítünk, a keletkezett, — a naphtalin sulfosav natriumsójánál ($C_{10}H_7 \cdot SO_3 Na$) *a caloriák számát — az előbb említett három vegyülettel szemben — majdnem felénnyire lepadtnak találjuk*; a caloriák száma, a β vegyület égési hője nagyobb, mint az α -é.

A diorthocumarketon vegyületeknél, az acetylezett naphtylaminekhez (acetnaphtalid) hasonlóan, a chininnel képezett sónemű vegyület, a chininlygosinát 7280 caloriát termel, míg maga a lygosin 6540 caloriát. A lygosinnak natriummal képezett vegyülete csak 4570 caloriát.

A lygosin vegyületekhez közel álló dibenzylidenacetone ($C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C O \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$) a lygosin vegyületek caloriájának számát lényegesen felülhaladta, mert összes vizsgálataim alatt ez adta a legmagasabb égéshőt, mintegy közel 8200 caloriát.

Az előbbinél valamivel kevesebb caloriát adott az egy gyűrűvel bíró benzylidenacetone ($C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C O \cdot C H_3$) s még kevesebbet a benzoylacetone ($C_6H_5 \cdot C O \cdot C H_2 \cdot C O \cdot C H_3$), a mely két vegyületben az oxygen fokozatosan nagyobb mennyiségben van a szén és hydrogénhez viszonyítva, mint a dibenzylidenacetoneban, világos bizonyítékául annak, hogy:

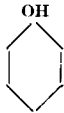
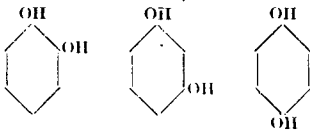
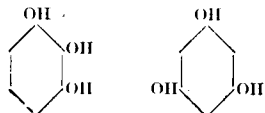
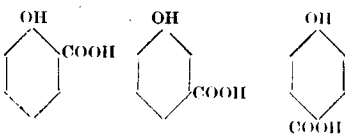
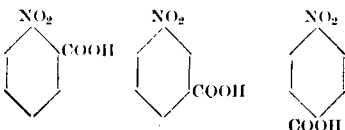

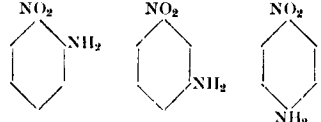
az oxygen növekedése, a szén és hydrogénnal szemben, az égéshőt erősen leszállítja.

A könnyebb áttekintés és összehasonlítás kedvéért a tárgyalt isomer vegyületeket csoportosítva, a következő táblázatba állítottam össze.

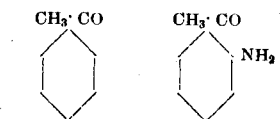
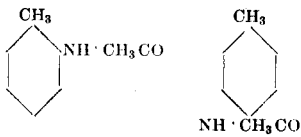
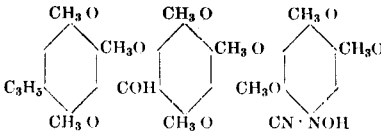
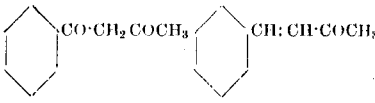
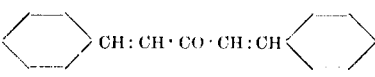
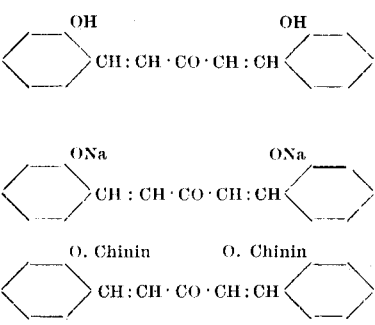
A különböző gyökök és helyzeti

Sorszám	Vegyület neve	Képlet	Molekula súly	É g é s i h ő	
				1 gr. anyagra	gr. mole- kulám
1	Phenol	$C_6 H_6 O$	94	7786·7	731·9
2	Brenzeatchin	} $C_6 H_6 O_2$	110	5861·1	644·7
3	Resorcin.....			5864·1	645·0
4	Hydrochinon.....			5875·6	646·3
5	Pyrogallol	} $C_6 H_6 O_3$	126	5071·8	639·0
6	Phloroglucin			4902·0	617·6
7	o. Oxybenzoësav	} $C_7 H_6 O_3$	138	5274·0	728·0
8	m. Oxybenzoësav.....			5041·5	695·7
9	p. Oxybenzoësav.....			4989·7	688·5
10	o. Nitrobenzoësav	} $C_7 H_5 NO_2$	167	4361·1	738·3
11	m. Nitrobenzoësav			4347·6	726·0
12	p. Nitrobenzoësav			4342·8	725·2
13	Anilin.....	$C_6 H_7 N$	93	8760·0	814·6
14	o. Nitroanilin	} $C_6 H_6 N_2 O_2$	138	5338·4	736·7
15	m. Nitroanilin			5301·7	731·6
16	p. Nitroanilin			5280·1	728·6

állásuk befolyása az égéshőre.

Szerkezeti képlet	Graphikai képlet
$C_6H_5 \cdot OH$	
$C_6H_4(OH)_2$ 1:2 $C_6H_4(OH)_2$ 1:3 $C_6H_4(OH)_2$ 1:4	
$C_6H_3(OH)_3$ 1:2:3 $C_6H_3(OH)_3$ 1:3:5	
$C_6H_4 \cdot OH \cdot COOH$ 1:2 $C_6H_4 \cdot OH \cdot COOH$ 1:3 $C_6H_4 \cdot OH \cdot COOH$ 1:4	
$C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot COOH$ 1:2 $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot COOH$ 1:3 $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot COOH$ 1:4	
$C_6H_5 \cdot NH_2$	
$C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot NH_2$ 1:2 $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot NH_2$ 1:3 $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot NH_2$ 1:4	

Sorszám	Vegyület neve	Képlet	Molekula súly	É g é s i h ő	
				1 gr. anyagra	gr. mole- kulára
17	Acetophenon	$C_8 H_8 O$	120	8230·4	987·6
18	p. Amidoacetophenon.....	$C_8 H_9 NO$	135	7100·8	958·6
19	o. Acetotoluid.....	} $C_9 H_{11} NO$	149	7270·1	1083·2
20	p. Acetotoluid.....			7260·2	1081·7
21	Asaron.....	$C_{12} H_{16} O_3$	208	7113·6	1479·6
22	Asarylaldehyd.....	$C_{10} H_{12} O_4$	196	5863·7	1149·2
23	α. Asarylaloxym.....	} $C_{10} H_{12} N_2 O_4$	224	5768·5	1292·1
24	β. Asarylaloxym.....			5771·1	1292·7
25	Benzoylacetone.....	$C_{10} H_{10} O_2$	162·1	6914·2	1120·1
26	Benzylidenacetone.....	$C_{10} H_{10} O$	146	7890·5	1152·0
27	Dibenzylidenacetone.....	$C_{17} H_{14} O$	234	8193·2	1917·2
28	Lygosin (Di-o-oxydibenzyliden-acetone)	$C_{17} H_{14} O_3$	266	6540·8	1739·8
29	Lygosin natrium	$C_{17} H_{12} Na_2 O_3$	310	4572·7	4572·7
30	Lygosin chinin.....	$C_{57} H_{66} N_4 O_7$	912	7284·5	6643·4

Szerkezeti képlet	Graphikai képlet
$C_6 H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ $C_6 H_4 \cdot NH_2 \cdot CO \cdot CH_3$	
$C_6 H_4 CH_3 \cdot (NH \cdot CO \cdot CH_3) 1 : 2$ $C_6 H_4 CH_3 \cdot (NH \cdot CO \cdot CH_3) 1 : 4$	
$(CH_3 \cdot O)_3 1, 2, 4 C_6 H_2 \cdot C_3 H_5$ $(CH_3 \cdot O)_3 1, 2, 4 C_6 H_2 \cdot COH$ $(CH_3 \cdot O)_3 1, 2, 5 C_6 H_2 \cdot CN \cdot NOH$	
$(C_6 H_5 \cdot CO) CH_2 \cdot COCH_3$ $(C_6 H_5 \cdot CH) : CH \cdot COCH_3$	
$C_6 H_5 \cdot CH : CH \rangle CO$ $C_6 H_5 \cdot CH \cdot CH \rangle CO$	
$C_6 H_4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ CH : CH \cdot CO \cdot CH : CH \end{array} \right\} C_6 H_4$ $C_6 H_4 \left\{ \begin{array}{l} ONa \\ CH : CH \cdot CO \cdot CH : CH \end{array} \right\} C_6 H_4$ $C_6 H_4 \left\{ \begin{array}{l} O[C_{20}H_{24}N_2O_2] \\ CH : CH \cdot CO \cdot CH : CH \end{array} \right\} C_6 H_4$	

Sorszám	Vegyület neve	Képlet	Molekula súly	É g é s i h ő	
				1 gr. anyagára	gr. mole- kulára
31	Naphtalin	$C_{10}H_8$	128	9623·5	1131·8
32	α . Naphtol	} $C_{10}H_8O$	144	7635·8	1099·5
33	β . Naphtol			7628·3	1098·4
34	α Naphtylamin	} $C_{10}H_9N$	143	8129·5	1162·5
35	β Naphtylamin			8111·6	1159·9
36	α Acetnaphtalid	} $C_{12}H_{11}NO$	185	7302·8	1351·0
37	β Acetnaphtalid			7490·6	1385·7
38	α Naphtalinsulfo-savas natrium	} $C_{10}H_7SO_3Na$	230	4637·1	1066·5
39	β Naphtalinsulfo-savas natrium			4729·9	1107·8

Kísérleteim száma sajnos, nem elegendő, hogy a helyzeti isomeria befolyásáról az égési hőre kétséget kizáró következtetéseket vonni lehessen; az általam megvizsgált esetekben azonban mégis úgy látszik, hogy azoknál az isomer vegyületeknél, a melyeknél az isomeria ugyanazon gyök különböző helyzete által van föltételezve, az égési meleg bizonyos szabályszerűséget mutat és pedig azok a vegyületek, a melyekben a substituáló gyökök az ortho állásban vannak, több meleget termelnek mint a para vegyületek; a meta állás mindig a kettő között foglal helyet. A különbség azonban a legtöbb esetben nagyon csekély.

Ezen szabályszerűség kapcsolatban van az affinitás nagyságával, a mint azt OSTWALD¹ mérései bizonyítják; szerinte az ortho állású vegyületeknek van a legnagyobb-, a para vegyü-

¹ Zeitschr. Phys. Chemie. 3. 170.

Szerkezeti képlet	Graphikai képlet
$C_{10} H_8$ $C_{10} H_7 \cdot OH. \alpha$ $C_{10} H_7 \cdot OH. \beta$	
$C_{10} H_7 \cdot NH_2. \alpha$ $C_{10} H_7 \cdot NH_2. \beta$	
$C_{10} H_7 \cdot NH \cdot CH_3 CO. \alpha$ $C_{10} H_7 \cdot NH \cdot CH_3 CO. \beta$	
$C_{10} H_7 \cdot SO_3 Na. \alpha$ $C_{10} H_7 \cdot SO_3 Na. \beta$	

leteknek pedig a legkisebb affinitások, a meta vegyületek affinitási foka a kettő között foglal helyet. Ezen jelenségek okát eddig még nem voltak képesek megállapítani. OSTWALD vizsgálataira maga mondja: „Dies Ergebniss ist mir ein Räthsel, welches ich nicht zu lösen vermag“.

*

Mindkét dolgozatomat a kolozsvári magy. kir. Ferencz József tudomány-egyetem vegytani intézetében készítettem FABINYI RUDOLF dr. egyetemi tanár úrnak becses megbízásából, a ki munkálataimat mindvégig szíves érdeklődésével kísérte, buzdító tanácsokkal kegyeskedett támogatni, miért is őszinte kedves kötelességemnek tartom ezen helyen is mélyen tisztelt tanáromnak hálás köszönetemet kifejezni.