

VIZSGÁLATOK A TERPENEK KÖRÉBŐL

Gáspár János tanársegédétől.

Bevezetés.

A terpenek és gyanták csoportjába tartozó testek jöllehet, hogy már a legrégebb időkben vonták magokra a figyelmet, s igen korán képezték az anyagot a szerves vegyi vizsgálathoz, mégis a róluk való ismereteink ez ideig töredékesek maradtak. A vegyi buvárokodásban Wöhler dolgozatai ugyanis egy új aera kezdetét jelentették, ki a mint 1832-ben megcsinálta az első szerves synthesist, megadta a módot, s kijelölte az irányt, melyben a vegyi törekvésnek nyilvánulni kell. Az ez irányban elért eredmények, s a helyzet szülte új gondolkodásmenet, új érdekes vizsgálódási téreket nyitottak meg, hol az előrehaladás sokkal nagyobb eredmények biztosabb kilátásba helyezése mellett volt végezhető, mint a mennyit ugyanazon munkával a terpenek és gyantáknál elérni lehetett volna. Nem csoda tehát, ha ez időtől fogva elfordult a figyelem a terpenek és gyanták csoportjától s az ugyszólván a szerves vegytan lomtárává lett.

A Terpenekre vonatkozólag BERTHELLOT-nak az 50-es évek elején végzett sikeres vizsgálatai óta WALLACH¹⁾ buvárlatai érdemelnek nagyobb figyelmet, míg a gyantákra nézve HLASEVITZ és BARTHNAK a gyanták olvadó KOH iránti viseletére vonatkozó terjedelmes vizsgálatai képezték az első nagyobb szabásu kísérletet a homály eloszlatására, mely ezen anyagokat borítja. Jelentékeny haladást tett e téren a bécsi iskolai is²⁾, s eredményei egyesítve számos más buvár hasonirányu megállapításaival, kétségen kívül beces adatokat fog-

¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie 227. p. 277.

²⁾ Ciamician. Zur Kenntniss des Aldehydharzes Monatshefte für Chemie (Aus den Sitzungsberichten der kais. Acad. der Wis-enach.) I, 193 lap. Bösch. Über d. Verhalten einig. Harze bei d. Dest. üb. Zinkstaub. Monatshefte f. chemie I., 609 lap.

Liebea und Zeisel. Über Condensationsprodukte d. Aldehyde. Monatshefte f. Chemie I., 818 lap.

nak nyújtani azon még mindég nyílt kérdés megközelítéséhez, hogy mik tulajdonképpen a gyanták közelebbi alkatrészei, mely testekből s mily körülmények befolyása alatt képződnek, s miben áll tulajdonképpen az elgyantásodás, mely oly számtalan vegyi folyamatnál nyilvánul a nélkül, hogy elrejtett szálait eddig megismerhettük volna.

A gyanták kiterjedt családjához tartozó tömjén (Gummi olibanum; Weihrauch), mely a tulajdonképpeni vizsgálataim tárgyát képezi, daczára annak, hogy igen régi időktől fogva ismert és valóságos szertartásoknál nagy mennyiségben használt anyag, vegyi összetételére, tulajdonságaira vonatkozólag még eddig nagyon keveset tudunk.

Ugy látszik, STENHOUSE³⁾ tett erre vonatkozólag először 1840-ben behatóbb vizsgálatokat. Ő a porrá tört gyantát vízzel párolta le s egy olajképző folyadékot nyert, melyet chlorcalciummal megszáritva, ismételten lepárolt. A kissé terpentinszagú, 0,866 fajsúlyú olaj, melynek mennyisége a használatba vett gyantának 4% -át tette ki, 162° C.-nál forrt s meggyújtva, erősen kormozó lánggal égett. Elemzése által ezen adatokat nyerte:

	I.	II.	III.
C.	85.07	84.66	85.23
H.	11.26	11.25	11.29
O.	3.67	4.09	3.48
	100.00	100.00	100.00

A százalékos összetétel alapján ezen olajnak $C_{35} H_{56} O$ képletet tulajdonított. Két évvel későbben JOHNSTON⁴⁾ foglalkozván a gyanták tanulmányozásával, a gummi olibanumot is vizsgálatai körébe vonta. Ő kétféle gyantából állónak nyilvánította azt, melyek közül az egyik, a nagyobb mennyiséget képező, savas tulajdonságú és $C_{40} H_{64} O_6$ képlet szerint összetett, míglen a második a colophoniumhoz hasonlít és $C_{40} H_{63} O_4$ összetétellel bír.

BRACONNOT⁵⁾ a gummi olibanumban 50% aethericus olajat, 56% gyantát, 30% mézgat és 6% Bassorint talált. HEKMAVER⁶⁾ szerint a gummi olibanum mézgjája arabinsav. A tömjénnel a legtöbb ered-

⁶⁾ Jahresberichte für Chemie 1858. 482.

³⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie XXXV. (1840) 306.

⁴⁾ " " " " " XLIV. (1842) 332.

Gmelin Handbuch der Chemie, 7. 1830.

ménynyel eddig azonban KURBATOV⁷⁾ foglalkozott. Ő a tömjént vízzel párolván le, mintegy 7%-nyi olajt nyert, mely megszáritva 160—170° C. közt forrt, de ismételt szakadozott lepárlással egy 160° alatt forró nagyobb, és egy 175° felett forró kisebb részletre volt felbontható. A 160° alatt, 156—158° közt átmenő, 12° C.-nál 0.863 fajsúlyú folyadék, a terpének összetételével bíró tiszta szénhidrogénnek bizonyult be, melyet ő *Olibénnek* nevezett. Százalékos összetétele:

$C_{10} H_{16}$ képletnek megfelel	Talált	
	I.	II.
C.	87.7	88.1
H.	11.7	11.6
100.00	99.4	99.7

Ellenben a 175° felett forró folyadékot oxygentartalmúnak találta, mely natrium felett lepárolva sem volt oxygénjétől megfosztható; százalékos összetétele:

C.	83.55
H.	5.57
O.	10.88

Kurbatovnak sikerült az olibéből, száraz sósavgázt vezetvén belé, a 127°-nál olvadó s camphorra emlékeztető szagú, $C_{10} H_{16} HCl$ vegyet is jegeczes alakban előállítani.

1881. végén dr. FABINYI RUDOLF tanár úr tanácsára a tömjéntevén tanulmányom tárgyává, s vizsgálataimat először a KURBATOV által nyert terpen előállítására, vegyi viseletének tanulmányozására irányoztam. Nem mulaszthatom e helyen is el, hogy dr. FABINYI tanár urnak köszönetet ne mondjak mindazon szíves tanácsai és támogatásaiért, melyekkel jelen munkám eredményeit létrehozni segíté.

Kísérleti rész.

1. A tömjén illó-olajainak előállítása s vizsgálása.

Brom behatása az Olibenre.

A tömjén illó-olajának előállításánál a kereskedésbeli tömjén tiszta cseppalaku darabjai durva porrá törve, kis részletekben tul-

⁷⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie. CLXXXIII. (1874.) 1.

hevített vizgőzzel, melyet egy LENZ (Landolt)-féle gőzkazánból fejlesztettem, pároltam le addig, míg a szedőbe olajos cseppek átmennek. Ily módon összes kísérleteimhez mintegy 45—50 kilogramm tömjént pároltam le.

Az áthajtott olaj csapos tölcser segélyével lett a víztől megszabadítva, s olvasztott Chlorcalciummal megszáritva. Összes mennyisége a használatba vett gyantának 4.5%-át tette ki. Az olaj 150° körül jött forrásba s 165°-ig mintegy $\frac{3}{4}$ -e párolgott át; a többi 165—200° közt csekély elgyantásodott részlet visszahagyásával. A 165°-ig átmenő olaj, ismételt szakadozott lepárlással 7 részletben fogatott föl, és pedig:

154—156°; 156—157° 157—158°; 158—159°; 159—160°;
160—162° és 162—165° közt.

A 156—162°-ig öt külön csőben felfogott olaj, az eredeti mennyiség felénél jóval többet tett ki. A 165° felett forró olajból szűkebb hőmérséki határok közt, ismételt lepárlással sem lehetett nagyobb részletet összegyűjteni; e párlat négy csőben közel egyenlő mennyiségben fogatott fel.

165—170°; 170—175°; 175—180° és 180—192° közt.

A 154—159° közt nyert olaj-részletek külön-külön megelemeztek, azonban a szén és hidrogén mennyiségének összege mindegyiknél 3—4%-al kevesebbet tett ki a 100-nál. A 156—157 és 157—158° közt forró olaj egyesítettvén, az alább felsorolt értékeket adta:

- I. 0.2934 gr. olaj adott 0.9179 gr. szénsavat és 0.2992 gr. vizet;
II. 0.2101 " " " 0.6578 " " " 0.2090 " "
III. 0.2520 " " " 0.7883 " " " 0.2508 " "

Ezen adatok alapján a százalékos összetétel:

	I.	II.	III.
C.	85.32	85.34	85.31
H.	11.33	11.05	11.06
O.	3.35	3.61	3.63
	100.00	100.00	100.00

Ezen olaj százalékos összetétele tehát egészen megegyezik a STENHOUSE által nyert olaj százalékos összetételével, azonban a KURBATOV olíbenjével nem. KURBATOV ugyan nem tesz említést arról, vajjon a 156—

158° közt nyert olibént közvetlenül elemzés alá vette-e, vagy pedig miután azt az oxigén elvonására natriummal kezelte volt. Valószínű az utóbbi, legalább a 175° felett forró részletre vonatkozólag alább megjegyzi, hogy ez oxigénjétől natrium által nem volt megfosztható.

Midőn én a 154—159° közt nyert fractiókat külön-külön natriummal kezdtem kezelni, közönséges hőmérséknél semmi behatás nem állott elő, azonban a melegítésnél egy vöröses-sárga gyantás anyag kezdett leválni mindenik fraktióból, s az erről lepárolt olaj kisebb oxigéntartalmúnak bizonyult. Így a 156—159° közti fractió

I-ső kezelés után natriummal vegyelemezve:

0.2299 gr. anyag adott 0.7272 gr. CO_2 -at s 0.2342 gr. H_2O -et.

II-ik kezelés és lepárlás után natrium felett:

0.2038 gr. anyag adott 0.6542 gr. CO_2 -at s 0.2150 gr. H_2O -et.

Eredeti olaj. Natriummal I-szer, Natr. II-szer kezelt olaj

C.	85.32	86.21	87.52
H.	11.33	11.31	11.74
O.	3.35	2.48	0.74

A 154—159° közt nyert fractiók erre addig lettek natriummal ismételten melegítve (a natrium olvadáspontjáig menő hőben), míg csak valami leválás volt észlelhető, s hogy az oxigén fölvétele megakadályoztassék, száraz hydrogén-áramban lettek lepárolva.

Az ekként kezelt fractiók elemzésénél a következő eredményeket nyertem:

154—156° közti fractió.

I 0.1808 gr. olaj adott 0.5832 gr. CO_2 -at és 0.1981 gr. H_2O -et.
 II. 0.1981 " " " 0.6395 " " " 0.2169 " "
 III. 0.1616 " " " 0.5227 " " " 0.1752 " "

	$C_{10}H_{16}$ képletre számított %	Talált %		
		I.	II.	III.
C.	88.2	87.98	83.08	88.21
H.	11.8	12.11	12.16	12.05
	100.00	100.09	100.24	100.26

A 156—157° közti fractió.

I.	0.2341 gr. anyagból lön nyerve	0.7575 gr. CO ₂	és	0.2481 gr. H ₂ O.
II.	0.1797 " " " "	0.5793 " " " "		0.1919 " " " "
III.	0.1537 " " " "	0.4970 " " " "		0.1680 " " " "

C ₁₀ H ₁₆ képletre számított %		Talált %		
		I.	II.	III.
C.	88.2	88.26	88.16	88.18
H.	11.8	11.77	11.86	12.15
	100.0	100.03	100.02	100.33

A 157—158° közti fractió.

I.	0.3010 gr. anyag adott	0.9732 gr. CO ₂ -at	és	0.321 gr. H ₂ O-et.
II.	0.3699 " " " "	1.1965 " " " "		0.3922 " " " "

C ₁₀ H ₁₆ követel		Talált	
		I.	II.
C.	88.2	88.17	88.22
H.	11.8	11.85	11.88
	100.0	100.02	100.10

A 158—159° közti fractió

I.	0.3219 gr. anyag adott	1.0414 gr. CO ₂ -at	és	0.3409 gr. H ₂ O-et.
----	------------------------	--------------------------------	----	---------------------------------

C.	88.2	88.23
H.	11.8	11.74
	100.0	99.97

Ezen eredmények kétségen kívülé teszik, hogy az olibanumból túlhevített vízgőzzel nyert s natriummal kezelt 156.1—161.1° (corrig. Fp.) közt forró fractiók, mind ugyanazonos összetételűek s a terpenek csoportjához tartozó szénhidrogén, vagy talán isomer szénhidrogének elegyéből állanak, melyeket fractionálás által egymástól elválasztani nem sikerül. A 156—158° közt forró terpen — KURBATOV olibénje — ezeknek főrészt képezi.

A natriummal kezelt és hidrogén-áramban lepárolt olibén, a levegőnek kitéve gyorsan vesz újból oxygént föl, melyet natriummal belőle ismét el lehet vonni, azonban ezen operáció mindig tetemes veszteséggel van összekötve.

Hogy az olibén és a vele ezen fractiókban esetleg együtt jelenlévő isomér terpenek moleculje, tényleg a C₁₀ H₁₆ képlet szerint alkotott, azt a végrehajtott gőzsűrűségi meghatározások eredményei

határozottan tanúsítják. Ezen meghatározásoknál a Hofmann-féle eljárást követtem s a kísérleteimben használt cső hossza 1.35 meter volt; fürdőül eleintén vizgőzt, későbbi meghatározásokban anilint alkalmaztam.

A $C_{10}H_{16}$ moleculárképletnek megfelel 4.70-a levegőre vonatkoztatott sűrűség.

„ 154—156° Fp. olajnál találtatott	4.62	„	„	„
„ 156—157° Fp. „ „	4.39	„	„	„
„ 157—158° Fp. „ „	4.51	„	„	„

Az olibén (156—157—158 fractió elegye) 20° C. 0.523 fajsulylyal bir, s a fény síkját a Wild-féle Polaristrombometerben 200 mm. hosszú csőalkalmazása mellett eltéríti + 19.45°-al, miből fajlagos csavarási szöge $[\alpha]$ a Biot-féle képlet szerint lesz:

$$\alpha = \frac{a}{d \cdot l} = + 11.3$$

Ilyen fajsulylyal és csavarási képességgel birtak a többi megvizsgált fractiók is, a 162—175° közt átmenő olaj kivételével, melynek fajsulya 20° C.-nál 0.876 volt, s a poláros fény síkját 200 mm. hosszú csőben — 6.91°-kal tehát balra fordította el.

Azon tény, hogy az olibén, mint a terpenek általában, igen könnyen vesz föl a levegőből oxygént, az ezen vegyületekben fölvett ugynevezett szabad vegyértékek rovására iratik. Miután az oxydált terményeknek jól jellemzett vegyi individuumok alakjában való előállítása még eddig mindig meghiusult, sem lepárolható, sem jegeczíthető anyagokat nem sikerülvén nyerni — megkísértém, vajjon nem lenne-e lehetséges az olibén szabad vegyértékein oly atomcsoportokat elhelyezni, melyek jól jellemzett vegyületek képződését létesítenék, úgy, hogy ezen származékok vegyi tulajdonságainak és változásainak tanulmányozása magára az alapanyagra való következtetések lehetőségét kilátásba helyezze. E célból egy halogént igyekeztem az olibenhez additíó vagy helyettesítés útján erősíteni, hogy ezt később hydroxyl, amin s egyéb atomcsoportokkal helyettesítsem. Legalkalmasabbnak e célra a bromot találtam.

Dibromolibén. Brom az olibénnel összehozva még erős hűtés mellett is csaknem explosioszerű hatás áll be, s a képződő bromid erős HBr kibocsátás mellett azonnal elgyantásodik. Ha azonban az olibént Bromvizzel rázzuk, képes 2 atom Bromot additíó útján fel-

venni s előáll az olibéndibromid $C_{10} H_{16} Br_2$. Előállításánál 1 molecul olibén tágas lombikban helyeztetett el, s titrirozott Bromviz bürrettából folyaszatott lassankint hozzá, folytonos rázás és hűtés közben, pontosan 1 molecul Bromnak megfelelő mennyiségben.

A lombik alján összegyűlt nehéz, csak gyengén sárgás, sűrű olajképu folyadék, a víztől csapos töltésén elválasztva, aetherben oldatott föl, s teljes víztelenítésére olvasztott chlorcalciumon hagyatott állni. Ezután a chlorcalciumról leöntve, az aether vízfürdön lepároltatott. A visszamaradt, igen kellemetlen szagú sűrű olaj azonban nem volt lepárolható, a melegítésnél gyorsan barnult és gyanúsodott. A további kísérletekben azért csak a víztelenített és aethermentes dibromid használtatott közvetlenül. —

Olibéndibromid és kaliumhydroxyd. 1 tömecs olibéndibromid az egyenletnek



megfelelő mennyiségű vízben oldott kalihydrattal vízfürdön enyhén melegítve, azonnal tömegesen *KBr*-ot választott le, finom jegeczes por alakjában. Egy órai melegítés után a folyadék a *KBr*-ról leszűretett s aetherrel extraháltatott, az aetheres oldat víztelenítése után, vízfürdön lepároltatott. Hátramaradt egy sűrű olaj, melynek közlelbi vizsgálataira azonban még eddig nem térhettem át.

Olibéndibromid és eczetsavaskalium.

A $C_{10} H_{16} Br_2 + 2 (C_2 H_3 O) OK = C_{10} H_{16} O_2 (C_2 H_3 O_2) + 2KBr$ egyenletnek megfelelő mennyiségben egymással elegyített olibén dibromid és eczetsavas kalium vizesoldatban, hasonlóan mint az előbbi esetben, a melegítésnél azonnal sok *KBr*-ot adott. Az aetherrel kivont folyadék megszáritása és az aether lepárolása után, egy erős, kevésbé kellemetlen szagú, sűrű folyadék nyeretett, mely közönséges nyomásnál bomlás nélkül le nem párolható.

Olibéndibromid és alkoholos ammoniak.

Midőn olibéndibromid alkoholos oldatába erős hűtés közben száraz ammoniak-gáz lett vezetve, ugyancsak azonnal kezdett (NH_4) *Br*. tömegesen leválni. A bromammonium eltávolítása s az alkohol lepárlása után visszamaradt olaj, melynek az előállítani szándékolt olibendiaminnek kellene lennie, még eddig szintén nem vizsgálhatott tovább.

Olibentetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$. Az oliben képes felvenni 4 atom Bromot is additíó útján elgyantásodás nélkül, ha a behatást az alkohol és aether elegyével hígított olibenre erős lehűtés mellett engedjük végbemenni. Az Olibentetrabromid előállításánál aképpen jártam el, hogy 1 rész oliben és 4 rész alkohol s ugyanannyi aether elegyét egy tág lombikba hoztam s itt hó és só keverékével jóval 0° alá hűtöttem s erre óvatosan egy burettából hozzáfolyasztottam folytonos rázás mellett a megfelelő Bromot. A Brom hozzáadásánál kezdetben erősebb hatás állott be a nélkül azonban, hogy *HBr* szállott volna el, s a Brom $\frac{1}{3}$ -ának hozzáadása után már egyszerre több Bromot lehetett lefolyasztani, minden észrevehető meleg előállása nélkül. A nyert terményről szabadon hagytam az alkoholt és aethert elpárologni, mert vízfürdön való $60-70^\circ$ -rai hevítésnél is *HBr* elszállása mellett részlegesen bomlást szenved.

Ezen *Olibentetrabromid* egy szörpsűrűségű nehéz, víz alá süllyedő kristály-tiszta folyadékot képez, mely a hevítésnél erős felpetzsgés és *HBr* eltávozása mellett megbarnul s bomlást szenved. Szaga emlékeztet kissé a Camphorra. Ha az Olibentetrabromid alkoholos és aetheres elegyét lazán bedugott lombikban 2—3 hétig állni hagyjuk, abból fehér laza kristályok válnak ki, melyek $167-169^\circ$ között olvadnak.

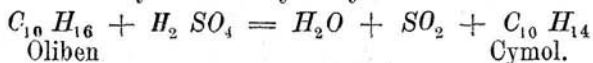
2. Kénsav behatása az Olibenre.

50 gr. Olibenre 50 gr. kénsavat engedtem behatni azon czélból, hogy így az Olibenulfosavához — $C_{10}H_{15}SO_3H$ — jussak el. Az Olibenhez apró részletenként erős rázás alatt adtam hozzá a kénsavat. A kénsav a hozzáadásnál vörösre szineződött s a tömeg az összerázás után nagyon kezdett melegedni, mire erős kénessav (SO_2)-fejlés állott be. A hőmérsék tulságos emelkedését gyakori lehűtés által csökkentettem, hogy így némileg az elgyantásodást mérsékeljem. A nyert sűrűn folyó tömeget vízbe öntöttem s a víz fölébe szálló olajat a folyadéktól csapos töltéssel elválasztva s Na_2CO_3 tartalmu vízzel mosva, vízgőzzel átpárooltam, s e párlatot $CaCl_2$ felett megszártva fractionált lepárlásnak vetettem alá. Forrni kezdett 170° körül, s 178° -ig java része átment, a lombikban pedig gyantanemű termény maradt hátra. A $170-178^\circ$ közt átmenő olaj ismételt lepárlásnál $170-174^\circ$ közt ment át, s aromatikusszagú viztisza folyadékot képezett s összes mennyisége 1.5—2 gr. lehetett. Megelemezve

$C_{10}H_{14}$ összetételének bizonyult s a *Cymollal*, ezen jól ismert aromatikussal vegyülettel, azonosítottatott.

A vizes oldatból, valamint a vizgőzzel való lepárlásnál visszamaradó gyantából megkísérlettem az esetleg képződött sulfosavat izolálni; de egyáltalán semmi eredményt nem érhettem el.

Ugy látszik tehát, hogy a kénsav az Olibenre oxydálólólag hat be s a helyett, hogy Olibensulfosav képződne, Cymol áll elő, melynek képződését e folyamatban fejezhetjük ki.



3. Az Olibenből Jódhydrogénsav és Jód behatásánál előálló termények és Bromderivatumaik.

A Jódhydrogénsav képes magasabb hőmérséknél simán szét-eszni Jódra és Hydrogénre és éppen ezen tulajdonsága folytán használtatni szokott szerves anyagok hydrirozására. Én ennél fogva az Olibent füstölő Jódhydrogénsav (Fs. 1.96) behatásának tettem ki beforrasztott csövekben 240°-nyi hőmérséknél, hogy disponibilis két vegyértékére hydrogént csatolva oly terményhez jussak, mely a levegőn állandó, s származékaiban kevesebb nehézséggel tanulmányozható legyen, mint maga a szabad Oliben. Kísérleteimben kezdetben egy csőre 10 gr. olajat és 30 gr. Jódhydrogénsavat alkalmaztam, de miután sikerült kimutatnom, hogy a Jód behatásánál az Olibenre hasonló termények keletkeznek, mint a Jódhydrogénsav alkalmazásánál, további kísérleteimben csak Jódot használtam, és pedig rendszeren egy 60 ctm. hosszú csőre, melyben 15 gr. Oliben foglaltatott, 3 gr. Jódot vettem, s a csövet leforrasztván, 20 óráig 240—250° közti hőnek tettem ki. A csövekből a fölnyitásnál nagy nyomás alatt tódult ki Jódhydrogénsav s égő gázok keveréke. Ilyen módon mintegy 500—600 gr. Olibent dolgoztam fel.

A csövekből kikerülő olajat, mely Jód és HJ savtartalmú volt, Szénsavaskálium tömör oldatával rázva, vízzel kimosva s $CaCl_2$ felett megszáritva, lepárlásnak vetettem alá. Forrni látszott már 60—70° C-nál, s könnyen illó anyag távozott el, de nem sűrűdött meg; nehéz gőze azonban a szedőből kiönthető volt és lánggal érintkezve Jód kiválása mellett égett el (valószínűleg Jódmetyl). Az első csepp a hűtőesőben 110° C-nál jelentkezett, a folyadék a hőmérsék folytonos emelkedése mellett egészen 370° C-ig párolgott át, és a pároló edényben végül egy sűrű, barnás, a visszavert fényben kék fluo-

resceniát mutató olaj maradt vissza. A párlatot, mely szintén birt kis mértékben kék fluorescentiával, Natrium fölött többször lepárolva, megszakított lepárlásnak vettem alá s a következő fractiókat nyertem: 155—160° C-ig 24 grmnyi, 160—165° C-ig 30 grmnyi, 165—170° C-ig 22 grmnyi, 170—175° C-ig 22 grmnyi, 175—180° C-ig mintegy 22 grmnyi, 180—185° C-ig 30 grmnyi, 196—198° C-ig 3 grmnyi, 220—230° C-ig 5 grmnyi mennyiségben.

A párlat első részét, mely 120°—155° C-ig ment át s mintegy 25 gr.-ot nyomott, egyelőre félretettem. A többi fractiókat külön-külön ismételt lepárlásnak vettem alá, hogy a mennyiben lehetséges, egynemű, de legalább 5° közt forró terményeket nyerjek. Ezen párlatok valamennyien kristálytisztá, mozgékony folyadékokat képeztek aromás szaggal, s emlékeztetve a petroleumra, főleg az alacsonyabb forrponuak. A poláros fényt egyik sem hajlítja el. Füstölő Légenysav, valamint tömény Kénsav hidegen nem, a melegítésnél is csak gyengén támadja meg, míg az Oliben és füstölő Légenysav között már hidegben is erélyes explosiószerű hatás áll be. Brómmal összehozva, helyettesítés útján létrejövő bromidokat képeznek, a behatás azonban közönséges hőnél az alacsonyabb forrponuaknál felette lomha, a magasabb forrponuaknál valamivel élénkebb, de a folyadék itt sem melegszik 40—50°-on felül a behatás alatt. A Bróm behatásánál figyelemreméltó, hogy más termények állanak elő, ha egyidejűleg kevés Jód van jelen, mint a midőn a behatás Jód nélkül megy végbe. Ezen fractiók fajsúlya kisebb, mint az Olibené, s a levegőn valamennyien állandósággal bírnak.

Az egyes párlatok vizsgálata.

155—160° közt forró rész.

Szintelen, erősen fénytörő folyadék, szaga aromás, átható, petroleumra emlékeztető. A poláros fény síkját nem hajlítja el. Tömény Kénsavval hidegben nem változik, főzésnél SO_2 fejlődés mellett megbarnul. Légenysav nem hat rá; vízzel nem elegyedik, s azon úszva marad; elegyül Alkohol-, Aether- és Benzollal. Fajsúlya $14 R^0 = 0.8238$.

Elemzésénél a következő értékeket nyertem:

- | | | | | | | |
|----|------------|-------------|------------|------------|------------|-----------------------|
| 1. | 0.2105 gr. | anyag adott | 0.2443 gr. | H_2O -t. | 0.6726 gr. | CO_2 -t. |
| 2. | 0.3685 gr. | " | " | 0.4277 gr. | " " | 1.1778 gr. CO_2 -t. |
| | | | | | | 3* |

%	I.	II.	középérték	$C_{10}H_{18}$ -ra számított
C	87.12	87.17	87.14	86.957
H	12.88	12.90	12.87	13.043
	100.00	100.06	100.01	100.000

miből a legegyszerűbb atómvizony $C_1H_{1.77}$, vagy, kikerekítve $C_1H_{1.8}$.

Ez olaj gőzsűrűségét a V. MEYER-féle eljárással határoztam meg, fürdőül *Aethylbenzodiot* használva. Két meghatározásban a következő értékeket nyertem:

	I.	II.
Vett anyag	0.0362	0.0361
Kiszorított levegő ccm $V=$	6.8 ccm	6.7 ccm.
Légnomás m/m $B=$	726.7	726.5
Hőmérsék t	20°C.	20°C.

Ezen adatokból a sűrűség:

I.	II.	középérték	$C_{10}H_{18}$ -ra számított
4.68	4.76	4.72	4.77

Ezen $C_1H_{1.8}$ legegyszerűbb atómvizonyú Szénhydrogén alkotása tehát: $C_{10}H_{18}$.

Brom behatása ezen Szénhydrogénre.

Vettem ezen 155—160° közt forró olajból 10 gr.-ot és hozzáfolyasztottam csapos töltérből 11.6 gr. Bromot (1 tömezsre 1 tömeccset), hogy nyerjem a helyettesítés útján létrejövő $C_{10}H_{17}Br$. vegyet. Nagyon lassan vette fel a Bromot, HBr elszabadulása mellett, minden észrevehető megmelegedés nélkül. A Bromfelvételt gyenge 30—40°C-ra való melegítés által segítetttem elő. Az összes Brom hozzáadása után a folyadék kiderült, mire vízzel kimostam a HBr -at. Aetherrel kivontam, $CaCl_2$ felett megszáritottam, s az Aethert vízfürdőn elűztem. A nyert bromid szintelen, erősen fénytörő folyadékot képez, mely a napfényen gyorsan barnul. Szaga kellemetlen csipő, a szemeket könnyezésre ingerli; kissé emlékeztet a Benzoylchloridra. Meghatároztam benne a Brom mennyiségét, s azt találtam, hogy az alkalmazásba vett Bróm fele benne maradt. CARIUS eljárásával határozva meg a Brómot; nyertem:

0.3259 gr. bromidból 0.281 gr. Brom-ezüstöt, miből a talált $Br\%$ 36.75 s a $C_{10}H_{17}Br$ képletre számított 36.87%.

Ezen bromid a hevítésnél erős lökések és HBr fejlődés mellett egészen megszenesül; hasonlóképen felbcmlik, ha 400 mm-nyi légritkítás mellett pároljuk le, a mikor azonban a HBr savval 100°

felett kevés, az eredeti olajra emlékeztető szagú Bromtartalmú olaj is átmegy. Megkísérlettem több Brom bevitelét is a $C_{10}H_{18}$ Szénhydrogén tömecebe, de nem kaptam a megvizsgálásra érdemes terményt.

160—165° közt forró rész.

Szintelen, erősen fénytörő folyadék, szaga aromás s emlékeztet a petroleumra. Tömény H_2SO_4 hidegen nem hat rá, valamint füstölő Légenysav sem. Feloldatik Aether-, Alkohol-, Benzolban. Fajsúlya 0.8310 14 R°-nál.

Elemzésénél a következő adatokat nyertem:

	1. 0.2478 gr. anyag adott 0.2884 gr. H_2O -t 0.7940 gr. CO_2 -t.			
	2. 0.3412 gr. " " 0.3999 gr. " 1.0920 gr. CO_2 -t.			
%	I.	II.	középérték	$C_{10}H_{18}$ -ra számított
C	87.4	87.21	87.30	86.957
H	12.91	13.03	12.97	13.043
	100.31	100.24	100.27	100.000

Ebből a legegyszerűbb atómviszony $C_1H_{1.795}$ vagy kikerekítve $C_1H_{1.8}$.

Gőzűrűsége V. MEYER eljárásával határozott meg, szintén Aethylbenzoatot használva fürdőül. Itt a következő adatokat nyertem:

	I.	II.
Vett anyag	0.0336 gr.	0.0345 gr.
Kiszorított levegő . .	6.3 ccm	6.4 ccm
Légnomás	726.1	726.1
Hőmérsék	19°C.	19°C.

Ebből a sűrűség:

I.	II.	középérték	$C_{10}H_{18}$ -ra számított
4.72	4.76	4.74	4.77

miből következik, hogy ezen $C_1H_{1.8}$ legegyszerűbb képletet 10-zel kell sokszoroznunk, hogy a tömece nagyságát kifejező képlethez jussunk. E vegy is tehát $C_{10}H_{18}$ képlettel bír.

Brom behatása a 160—165°-nál forró Szénhydrogénre.

Olyan módon, mint az előbbi vegynél, 1 tömece 1 tömece Bromot adtam, mit az HBr kibocsátás és 4—5°-nyi megmelegedés mellett vett fel. A nyert bromidot vízzel mosva, s a víztől külön választva, $CaCl_2$ felett szárítottam meg. Sárgás, szürös szagú, a napfényen barnuló folyadék, melyből

0.448 gr. adott 0.386 gr. Brómezüstöt a Carius-féle eljárásban, s ez megfelel 36.6% Br-nak, a $C_{10}H_{17}Br$ követel 36.87% Br-ot.

A lepárolásnál bomlik, elszenesül, 500 mm-nyi ritkítás mellett is, a bomlás közben ilyenkor 150° körül kevés, szúrós szagú folyadék megy át, mely szintén tartalmaz Brómot, s a melyből állásnál gyantás anyag válik ki.

Egy másik próbában a $C_{10}H_{16}Br_2$ vegy előállítását czélozva, 10 gr. olajhoz hozzáfolyasztottam részletenkint 23.4 gr. Brómot (1 tömecsre 2 tömecsset), s vége felé, hogy a Brómfölvételt élénkitsem, az olajat hevitettem $60-70^{\circ}$ -ra vízfürdőben, függőleges hűtő alkalmazása mellett. Az olaj a Brómot erős HBr fejlődés mellett vette fel, s belőle, egy éjjeli állásnál, nagy, hosszú, törékeny tűk váltak ki. A jegeceket a még jelenlevő vörös színű olajtól Alkohollal való mosás által választottam el, miután Alkoholban a jegecek csak nyomokban, az olaj pedig könnyen oldódott fel. Így nyertem 10 gr. olajból 4.2 gr. szárított bromidot. Ezen hosszú, törékeny tűk szétmorzsolhatók apró kristályos porrá. Feloldhatók Aether-, Petroleumaether-, Ligroin-, Chloroform- és Benzolban már hidegen is. Alkohol melegítés mellett is alig oldja. Oldataikból lassú jegeczítésnél mindig igen szép hosszú tűkben válnak ki.

Op. $224-225^{\circ}$ között, s csekély bomlás mellett sublimálhatók. Többször átjegeczítve s sublimálva, olvadási pontjuk $225-226^{\circ}$ közé emelkedik.

Elemzési adatok:

1. 0.2390 gr. anyag adott 0.3770 gr. $AgBr$ -t.

2. 0.2988 " " " 0.4730 gr. $AgBr$ -t.

%	I.	II.	középtért.	$C_{10}H_{16}Br_2$	$C_{10}H_{15}Br_3$ -ra számított
Br	67.1	67.5	67.3	54.05	64.0

A nyert Br %, a mint látható, sem a $C_{10}H_{16}Br_2$, sem a $C_{10}H_{15}Br_3$ Brom értékeivel nem egyezik meg, s ezért meghatároztam a C és H egymáshoz viszonyát is; következő az eredmény:

1. 0.3231 gr. anyag adott 0.3583 gr. CO_2 -t és 0.0733 gr. H_2O -t.

2. 0.2419 " " " 0.2419 gr. CO_2 -t és 0.0493 gr. H_2O -t.

%	I.	II.	középtérték
C	30.24	30.28	30.26
H	2.54	2.6	2.7
Br	67.5	67.1	67.3
	100.28	99.98	100.26

Chlor behatása ezen fractióra.

10 gr. olajhoz hozzátöltöttem annyi titrált Chlór vizet, hogy 1 tömeecs olajra 4 atóm Chlór essék. Az olaj huzamos összerázás után felvette a Chlórt s a víz alá süllyedt. Szaga kellemes, fűszeres volt s belőle az állásnál jegeczek váltak ki, hosszú törékeny tűk, melyek a hevítésnél, a nélkül hogy megolvadnának, 195—198° között sublimálnak. Az edény eltörése következtében azonban kárba ment ezen érdekes anyag, s eddig nem ismételhettem még előállítását.

165—170° közti fractio.

Szintelen, fénytörő folyadék. Szaga szintén aromás és erősen petroleumra emlékeztető. Tömény HNO_3 és H_2SO_4 hidegben nem támadják meg. Elegyedik Alkohol, Aether, Chloroform, Benzollal. Vízbe öntve, azon úszva marad. Fajsúlya 14 R° = 0.8393.

Elemzési adatok:

1.	0.1092 gr. anyag adott	0.1220 gr. H_2O -t és	0.3505 gr. CO_2 -t.		
2.	0.1445 " " "	0.1625 " " "	0.4641 " "		
	%	I.	II.	középérték $C_{10}H_{17}$ re számított	
	C =	87.54	87.50	87.52	87.59
	H =	12.50	12.56	12.53	12.41
		100.03	100.06	100.00	100.00

Ebből a legegyszerűbb atómviszony $C_1H_{1.72}$. Gőzsűrűségét a V. Meyer-féle eljárással határoztam meg, fürdőül Diphénylamin-t használva:

Vett anyag	0.0354 gr.
Kiszorított levegő	6.6 ccm.
Légnyomás B	728 mm.
Hőmérsék t	20° C.

Miből a sűrűség léssen 4.73 s a molekulársúly = $28.943 \times 4.73 = 136.9$. $C_1H_{1.7}$ képlet 10-szeresének molekulársúlya 137. Mindazonáltal sokkal valószínűbbnek tartom, hogy e fractió két Szénhydrogénnek $C_{10}H_{16}$ és $C_{10}H_{18}$ -nak közel egyenlő mennyiségek által képezett elegye, mely hasonló értéket adna — s melyet a leparlásnál nem sikerült volt elkülöníteni.

Bróm behatása ezen fractióra.

10 gr. Szénhydrogénre 23.4 gr. Brómot folyasztottam (1 tömeecsre 2 töm. Brómot), hogy e Szénhydrogén dibromidját nyerjem.

Az olaj a Brómot már észrevehető megmelegedés és erős HBr kibocsátás mellett vette fel, úgy hogy külön melegítés nem vált szükségessé. A nyert termény sárgás, víz alá süllyedő olaj volt, melyből sem állásnál, sem erős lehűtésnél nem váltak ki jegeczek. Az olajat vízzel mostam s $CaCl_2$ -mal szárítottam meg. Színe sárgás, szaga kellemetlen, szűrő és csipő.

Elemzési adatok:

1. 0.356 gr. anyag adott 0.4504 gr. $AgBr$ -ot; megfelel 53.80 % Br -nek.
 2. 0.5167 " " " 0.6523 " " " 53.75 % "
- Tehát egy dibromid $C_{10}H_{16}Br_2$, melyre számítva esik 54.05 % Br .

A hevítésnél erősen barnúl s HBr fejlődés mellett 70—80° közt jön forrásba, s átmegy kevés folyadék, mialatt a lombik tartalma elszesenedik.

Egy következő kísérletben a 165—70°-nál forró fractióból 5 gr.-ot véve, hozzá először 0.5 gr. Jódot adtam, melynek egyrészét ibolyaszínnel feloldotta, s ezután folyasztottam hozzá 11.7 gr. Brómot, tehát 1 tömecsére 2 tömecs Brómot, mint az előbbi kísérletben. Erős HBr fejlődés következett be, s mire az utolsó részletet hozzáadtam, csaknem az egész megszilárdult, apró jegeczeket képezve. A jegeczeket Alkohollal megmostam, mely kevés felszivódott olajat eltávolított, s erre megszártottam. Olvadási pontjuk 221.5° C-nál fekszik. Tehát ugyancsak egy fractióból, ugyanazon mennyiségű Bróm alkalmazása mellett, csekély Jód jelenlétében, más termény képződik, mint mikor a behatás Jód nélkül megyen véghez. A jegeczek vizsgálata folyamatban van.

170—175 közti fractió.

Szintelen, igen mozgékony folyadék. Szaga szintén aromás, de kevésbé petroleumos. Oldódik Alkohol-, Aether-, Benzol- Chloroformban. Tömény Kénsav és füstölgő Légenysav hidegen nem támadják meg. Fajsúlya 14 R° = 0.847. Elemzésénél $C_{10}H_{16}$ összetételűnek bizonyult, a mint az ezen elemzési adatokból folyik:

1. 0.0712 gr, anyag adott 0.0750 gr. H_2O -t és 0.2304 gr. CO_2 -t.
2. 0.2165 " " " 0.2290 " " " 0.7014 " "

%	I.	II.	középérték $C_{10}H_{16}$ -ra számított	
C	88.3	88.34	88.32	88.20
H	11.73	11.50	11.62	11.80
	100.03	99.84	99.94	100.00

Miből a legegyszerűbb atómviszony $C_1H_{1.58}$, vagy kikerekítve $C_1H_{1.6}$. Gőzsűrűségét V. Meyer eljárásával határoztam meg, fűrdőül Diphenylamint használva.

Vett anyag . . .	0.0366 gr.
Kiszorított levegő . . .	7 ccm.
Légnyomás . . .	728 mm.
Hőmérsék . . .	19° C.

és ebből a levegőre vonatkoztatott sűrűség = 4.604, $C_{10}H_{16}$ követel 4.707-et.

Bróm behatása ezen fractióra.

Ezen fractió Brommal összehozva, 30—40°-nyi megmelegedés és erős HBr fejlődés mellett veszi fel a Brómot. 1 tömecs olajra 2 tömecs Brómot véve, sárgás olajat nyertem, melyet vízzel kimos-tam, $CaCl_2$ -mal megszáritottam. Elemzésénél a Br -ra vonatkozólag, a következő adatokat nyertem:

1. 0.237 gr. Brómide adott 0.3030 gr. $AgBr$ -öt megfelel 54.4 % Br -nak.
 2. 0.5793 „ „ „ 0.7402 „ „ „ 54.3 % „
- A $C_{10}H_{14}Br_2$ követel . . . 54.0 % Brómot.

Ezen dibromid kis mennyiségben oldódik vízben is, könnyen elegyedik Alkohol-, Aether-, Petroleumaetherrel. Szaga felette csipő és maró, legkisebb mennyiségben is a szemeket szűnni nem akaró könnyezésre ingerli és sajgó fájdalmat idéz elő; megtámadja az orr takhártyáit is. A bőrre dörzsölve, szintén fájó érzést idéz elő. A hevítésnél barnul, HBr fejlődik s végre elszenesül; 0° alá hűtve nem szilárdul meg.

Ha a Bróm behatását ezen 170—75° közti fractióra kevés Jod jelenlétében hajtjuk végre, 1 tömecsre ismét 2 tömecs Brómot véve, csaknem az egész olaj fehér jegeczes tömeggé válik, a Bróm hozzáadása után. E jegeczeket kevés visszamaradó olajtól Alkoholal mosás által megszabadítva, megszáritottam s meghatároztam olvadási pontjukat, melyet 206°-nál fekvőnek találtam.

175—180 és 180—185° közti fractió.

Ezen két fractióból kiválasztottam a 179—183° közt forró részt. Ez azon olaj, mely Brómmal összehozva, adja a 198° C-nál olvadó dibromidot (l. Vegytani Lapok II. köt. 225). Ezen Szénhydrogén nem kellemetlen, aromás szagú, szintelen, erősen fénytörő folyadék.

Petroleumszag nem igen vehető rajta észre, inkább éleskésen átható. Elegyedik Alkohol-, Aether-, Benzollal, vízzel nem. Tömény Kénsav és Légenysav hidegen nincsenek hatással. A poláros fény síkját nem téríti el. Fajsúlya 14 R°-nál = 0.8678.

Elemzési adatok:

1. 0.2543 gr. adott 0.2388 gr. H_2O -t és 0.8355 gr. CO_2 -t.
2. 0.2678 " " 0.2566 " " " 0.8807 " "

%	I.	II.	középérték $C_{10}H_{14}$ -ra számít.	
C =	89.60	89.77	89.68	89.55
H =	10.60	10.59	10.60	10.45
	100.20	100.36	100.28	100.00

A legegyszerűbb atómviszony $C_1H_{1.42}$, vagy kikerekítve: $C_1H_{1.4}$. Gőzsűrűségét, mint az előbbieknél, a V. Meyer-féle eljárással Diphenylaminnal határoztam meg.

	I.	II.
Vett anyag . . .	0.0384 gr.	0.0388 gr.
Kiszorított levegő .	7.4 ccm.	7.4 ccm.
Légnomás . . .	732 mm.	732.5 mm.
Hőmérsék . . .	18° C.	18° C.
Sűrűség . . .	= 4.52	4.58 középért. 4.56.

E Szénhidrogén alkotása tehát $C_{10}H_{14}$ képlet által fejezhető ki.

Bróm behatása ezen 179—183° közt forró $C_{10}H_{14}$ alkotású Szénhidrogénre.

Bróm összehozva ezen Szénhidrogénnel 60—70°-nyi megmelegedés mellett hat be, s 1 tömezsre 2 tömecs Brómot véve, erős HBr fejlődés mellett az egész olaj apró, asbetszerű tömeggé alakul át, mely itatós papiros közt kinyomás vagy hideg Alkoholal való mosás által, hófehér, asbetszerű jegeczeket ad, melyek 198° C-nál olvadnak. Alkotása $C_{10}H_{12}Br_2$ s ugyanazonos azon Brómiddel, mely a Vegytani Lapok II. köt. 10 számában leiratott. Mostan véghezvitt Brómmeghatározásaim értékei jól megegyeznek a $C_{10}H_{12}Br_2$ képlet által kívánt Br %-os mennyiségével, a mint itt következik:

1. 0.1631 gr. anyag aóott 0.2079 gr. $AgBr$ -öt, megfelel 54.4 % Br.-nek.
 2. 0.356 " " " 0.4432 " " " 54.3 % " "
- $C_{10}H_{12}Br_2$. . követel 54.7 %-ot.

Az okot, hogy a régebbi elemzéseknél a *Br* értéke 1%-on felül differált, abban vélem látni, hogy az akkor élenyítésre használt HNO_3 nem volt eléggé tömény, s a Brómid egy kis része nem oxydáltatott tökéletesen H_2O és CO_2 -vá, hanem egy még Brómot tartalmazó derivatummá.

Megemlítem továbbá, hogy a $175-80^\circ$ közti részből kiválasztott $175-177^\circ$ közt forró olaj szintén, a mint két egybevágo elemzésből következtethetem, $C_{10}H_{14}$ összetételű, s valószínűleg Cymol lesz, melylyel szaga is megegyezik. Találtam ezenkívül még egy harmadik $C_{10}H_{14}$ összetételű Szénhydrogént, mely $197-198^\circ$ között forr, Brómmal nagy vehementiával egyesül egy kristályos brómiddá, mely 207° C-nál olvad, s lehet, hogy a $170-175^\circ$ közti fractiónak Jódal és Brómmal való kezelésénél képződő, s 206° -nál olvadó Brómiddal ugyanazonos. Ezeknek, valamint a leirt Szénhydrogéneknek *Cl*, valamint oxydáló anyagok iránti viselkedésének tanulmányozását, úgyszintén a $120-155^\circ$ C közt forró rész megvizsgálását későbbre fentartom magamnak.

Az Olibenből tehát Jódhydrogénsav, illetve Jód behatásánál előállnak: 1. Hydrogénben dúsabb vegyületek, és pedig 3 isomer Dihydroooliben, melyek a $155-160$, $160-165$, $165-170^\circ$ közt forró fractiókban foglaltatnak és Brómderivatumaik által megkülönböztethetők. E Dihydroolibének közül a $160-165^\circ$ közti fractióban jelenlevő, Bróm behatása által, a Benzol egyenes derivatumává: Tribrommesitylénné alakítható át.

Képződik 2-szor egy, az Olibénnel isomer $C_{10}H_{16}$ összetételű, $170-175$ forrpontú Szénhydrogén, s előállnak $C_{10}H_{14}$ összetételű Szénhydrogenek $175-77$, $178-83^\circ$ és $197-198^\circ$ forrponttal, melyek közül a két utolsó szépen jegedő Bromidot képez.

4. Az Olibén és a Pinus austriaca terpenje egy és ugyanazon test.

Kereskedésbeli terpentín olaj (a bécsújhelyi terpentín gyárból, *Pinus austriaca*-ból nyert olaj) lepároltatván, többször fém natriummal főzetett, azon mód szerint, melyet az Olibénnél követtem, a míg

csak vörös gyantanemű válmányt adott s erre Hydrogén áramban lepároltatott. 730 m/m nyomásnál állandóan 156—157° között forr, (ez az Olibén forrpontja is); szaga kellemes, s nem emlékeztet a nyers terpentinre, hanem tökéletesen megegyezik az Olibén szagával. Physikai és vegyi tulajdonságaiban általában az Olibénnel teljes megegyezést mutat.

Igy a Natriummal tisztított Terpentinolaj fajsúlya 20° C nál 0.8541
 az Olibéné 0.8523

A poláros fény síkját eltéríti 200 m/m hosszú cső alkalmazása mellett:
 az Olibén + 19.45°-al
 tiszta Terpentin + 19.43°-al.

Ezen Terpentin Kénsavval Cymolt, Jódhydrogénsavval, illetve Jóddal zárt csőben 240°-ra való hevítésnél ugyanazon terményeket adja, mint az Olibén. Ezek alapján nem szenved kétséget, hogy a Gummi Olibanum terpentinjé, az Oliben (fp. 156—158) ugyanazonos a Pinus austriaca terpentinjével (fp. 156—157). Az Olibénre vonatkozó megállapításaim tehát ezen Terpenre is érvényesek.

Miután úgy sikerült megállapítanom, hogy a Pinus austriaca terpenje azonosságot mutat mind physikai, mind chemiai tekintetben az Olibénnel, megvizsgáltam a többi, kereskedésben előforduló Terpentin-olajokat, oly czélból, hogy vajjon nem lehet-e azok közül még valamelyiket az Olibénnel azonosítani. Vizsgálataim az orosz, amerikai, német és francia Terpenekre vonatkoznak, a mint azok a kereskedésben előjönnek, továbbá fém Natriummal való megtisztításuk után.

1. Orosz Terpentin.

A mint a kereskedésben előjön, színe sárga, szaga kellemetlen. Fajsúlya 14° R. 0.8696. A fénysíkját eltéríti 200 mm. h. csőben + 31.1°-al, miből fajlagos csavarási képessége:

$$[\alpha] = + 17.88$$

Lepárlásnál forni kezd 163° C-nál s a hőmérsék folytonos emelkedése mellett párolog át $\frac{2}{3}$ -a, sárgás barna, gyantás termény visszahagyása mellett. A párlat szintelen, a Hangyasavra emlékeztető szúrós szaggal bír; vegyhatása savas s KOH oldattal rázva, megvörösödik s az állásnál gyantanemű termény válik ki. A KOH-al

mosott s szárított párlatból, fém Nátriummal digeráltatván, újból vörös színű gyantás termék választatik ki. Fém-Nátriummal addig kezelve, míg az olaj vörös színt vesz fel s erre lepárolva, javarészen 157—159° C. között megy át. Ezen olaj kellemes zamatos szagú, alig emlékeztet a Terpentinolajra, s átlátszó kristálytisza folyadék. Fs. 14 R.^o = 0.8582.

A fénysíkját most 200 mm. hosszú csőben elhajlítja + 42°-al, miből

$$[\alpha] = + 24.46.$$

Fehling-féle oldattal melegítve, azt redukálja, a mivel csavarási képessége is növekedik.

2. Amerikai Terpentinolaj.

Pinus australis-ből.

Mint szintelen, alig észrevehetően sárgás folyadék fordul elő a kereskedésben. Fs. = 0.8755 14 R^o-nál.

A fénysíkját elhajlítja 200 mm. csőben + 25°-al, miből

$$[\alpha] = + 14.27.$$

Forni kezd 154° C-nál s főrészen 160° alatt megy át gyananemű termények visszahagyása mellett. A párlat szűrős szaggal, savi vegyhatással bír; *KOH* oldattal összerázva, vörös gyantát választ ki. Fémnátriummal digerálva, míg csak gyantás termék válik ki, s erre párolva, forr 155—156° között. Fajsúlya = 0.856 14 R^o-nál.

A fénysíkját elhajlítja 200 mm. csőben + 12.5°-al, miből

$$[\alpha] = + 7.34.$$

3. Német Terpentinolaj.

Pinus sylvestris-, *P. nigra*-, *P. Abies*-ből.

Nyers alakban szintelen, kellemetlen szagú folyadék, fajsúlya = 0.8651 14 R^o-nál.

200 mm. h. csőben eltéríti a fénysíkját + 18.3°-al, miből

$$[\alpha] = + 10.57$$

Forr 154—160° között, sűrű, barna tömeg visszahagyása mellett. A párlat savas, *KOH*-tal vörös gyantás terményt választ ki, valamint Na-mali kezelésnél is. Fémnátriummal való tisztítás után forr 155—157 közt. E párlat szintelen, kristálytisza, kellemes zamatú folyadékot képez. Fs. = 0.8594 14 R.^o

A fény síkját eltéríti 200 mm. csőben + 16.2°-al s ebből
 $[\alpha] = + 9.42^\circ$ -al.

4. Francia Terpentínolaj.
 Pinus maritima-ból.

Színe sárga, szaga kellemetlen, fs. 0.8674 14 R°-nál.

A fény síkját eltéríti 200 mm. h. csőben + 25.5, miből
 $[\alpha] = + 13.52$.

A lepárlásnál forrásba jön 155 C°-nál, főrézben 146 C°-nál megy át, a párlásnál sűrű vörös olajat hagyva hátra. Fémnatrium sárgás terményt választ ki belőle. Tisztítás után 156° C-nál forr.

200 mm. hosszú csőben eltéríti a fény síkját + 35°-al.
 $[\alpha] = + 20.27$.

Összehasonlítás kedvéért az adatokat a következő táblázatba foglalom :

A terpentín neve	Fajsúly a tisztítás		Fajlagos csavarító képessége tisztítás		Forrpontja tisztítás	
	előtt	után	előtt	után	előtt	után
Orosz terpentín	0.8696	0.8582	+17.88	+24.46	163° C.	157—159
Amerikai terpentín	0.8755	0.856	+14.27	+ 7.34	154° C.	155—156
Német terpentín	0.8651	0.8594	+10.57	+ 9.42	154° C.	155—157
Francia terpentín	0.8674	0.863	+13.52	+20.27	155	156
Olibén	—	0.8523	—	+19.45	—	156—158
Pin. austriaca terp.	—	0.8541	—	+19.45	—	156—157

A mint ezen táblázatból kivehető, mindenik Terpen a Natriummal való tisztításnál bizonyos változást szenved, a mennyiben különbség áll elő az eredeti s a Natriummal tisztított Terpentín fajsúlya, forrpontja s fény sarkító képességében. E különbség az egyes Terpeneknél különböző. Ilyen physikai megváltozásokat a Terpeneknél a hő s bizonyos vegyi agensek szoktak előidézni. A hő rendszeren polymerisatiót idéz elő, a forrpont és fajsúly nagy emelkedésével. A vegyi anyagok, mint pl. Fluorbor, Kénsav, gyenge ásványi savak, mint a Bórsav, különböző növényi savak, mint az Ecetsav, Oxálsav, Borkősav, szervesetlen sók, $CaFl_2$, $CaCl_2$, kis mér-

tékben a Chlóralkáliák is, némelyike a hidegben, mások 100^o-ig menő hőben, szintén előidézhetik a Terpentinek polymerisatióját, de minden esetben előidézik az optikailag activ Terpének opticailag inactiv módosulásba való átmenését.

Valjon a Natrium nem-e ilyen hatást gyakorol? Nem valószínű. A német és amerikai Terpentinnél kisebbedik a fajlagos csavarási képesség, tehát közeledik az inactiv módosulás felé, s ugyanazt kellene hogy tegye az orosz és francia Terpentinnel is, holott ezeknél a csavarási képesség növekedik. A tankönyvekben a Terpenek forrpontja 160^o-ra van téve, de az csak tisztátalan, gyantás Terpenre áll, a tisztított 155—157^o között forr. Ugyancsak a tankönyvekben feltüntetett fajlagos csavarási szög sem egyezik az általam találttal, így pl. Kekulé chemiájában a francia Terpentinolajnál $[\alpha] = -35.4$ én pedig találtam az eredeti Terpennél $+13.52$, a Fémnatrium tisztítottnál pedig $[\alpha] = +20.27$ -et.

Ezen tisztított Terpentinek csavarási képessége eltér az Olibénétől ($+11.3$), tehát nem azonosak avval, noha forrpontjuk csaknem megegyezik. Valamennyien a tisztítás után átlátszó, kristálytiszta folyadékot képeznek, kellemes aromatikusszaggal, mely alig emlékeztet a Terpentinekre. Valamennyien tömény Kénsavval a hevítésnél Cymolt adnak. Jóddal, illetve Jódhydrogénsavval 240^o-ra hevítve, hasonló szagú olajat, mint az Olibén, mely Brómmal összehozva adja a $C_{10}H_{12}Br_2$ összetételű, 198^o C-nál olvadó jegezes Brómidot.

Az elért eredmények rövid áttekintése.

1. Az Olibanumból, annak vizsgőzeli lepárlása által, 4.5 % aetherikus olaj nyerhető, mely 150^oC. körül jön forrásba s főzésben 165^oC-ig megy át. Többszöri lepárlás után a következő fractiókat nyertem belőle: 154—156^o, 156—157^o, 157—158^o, 158—159^o, 159—160^o, 160—161^o forrponttal.

Ezen fractiók elemzésénél azt találtam, hogy valamennyien Oxygen tartalmúak, de Oxygenjük fémnatriummal elvonható s Oxygenmentes állapotban valamennyien $C_{10}H_{16}$ képlet által kifejezett összetétellel és tömegsúlyossággal bírnak. Az Olibent (156, 157, 158 fractió elegyét) 20^o-nál 0.8523 fajsúlyúnak találtam, fajlagos csavarási szögét $[\alpha] = +11.3^o$ -nak. Ilyen fajsúlylyal és csavarási ké-

pességgel bírtak a többi fractiók is, a 162—175° közt átmenő olaj kivételével, melynek fajsúlya 20°C-nál 0.876 volt s a poláros fény síkját 200 mm. hosszú csőben 6.91°-kal balra fordította.

2. Az Oliben Brommal összehozva a következő terményeket adja:

a) Olibendibromid $C_{10}H_{16}Br_2$. Ezen additio útján létrejövő vegy sűrű, nehéz olajat képez, mely a levegőn barnul s a hevítésnél HBr fejlődés mellett felbomlik. Kalihydrat, eczetsavas kali, alkoholos Ammoniakkal kivethető belőle a Brom.

b) Olibentetrabromid. $C_{10}H_{16}Br_4$. Ezen vegy szintén additio útján képződik, s szörpzsűrűségű kristálytiszta folyadékot képez. Bomlás nélkül nem párolható le, s már vízfürdőn való hevítésnél is erős HBr kibocsátás mellett barnul és gyantásodik.

3. Oliben conc. kénsavval Cymolt ad.

4. Az Oliben Jódhydrogénsavval, illetve Jóddal, beforrasztott csőben 240°-ra való 20 órai hevítésnél a következő terményeket adja:

a) α -Dihydroliben $C_{10}H_{18}$. 155—160 forrponttal. Fajsúlya 0.82378 14 R°. Petroleumszagú folyadék.

Belőle brómozással nyerhető:

Monobrom α -dihydroliben $C_{10}H_{17}Br$. Szintelen, szúrós szagú, bomlás nélkül nem párolható olaj.

b) β -Dihydroliben $C_{10}H_{18}$. 160—165 forrponttal. 0.831 fajsúlyú, petroleumszagú folyadék, az előbbivel isomér. Ennek első Bróm-szár-mazéka:

Monobrom β -dihydroliben $C_{10}H_{17}Br$. Alig sárgás színű, szúrós szagú, bomlás nélkül nem párolható folyadék.

Több Brómmal kezeltetvén, ad

Tribrommesitylént, $C_9H_9Br_3$ alkotású, 225°C-nál olvadó, törékeny, jegeces testet.

c) Isoliben $C_{10}H_{16}$. Fp. 170—175. Aromás szagú, szintelen folyadék. Fajsúlya 0.847.

Brómderivatumai:

α -Dibromisoliben $C_{10}H_{14}Br_2$. Sárgás, nehéz folyadék, felette csipő és maró szaggal. Lepárolásnál felbomlik.

β -Dibromisoliben, mely képződik, midőn a Bróm Jód jelenlétben hat. Jegeces anyag. Op. 206°-nál.

d) Cymol $C_{10}H_{14}$. 175—177 forrponttal.

e) α - *Dehydroliben* $C_{10}H_{14}$. 179—183° forrponttal, 0.8678 fajsúlyyal. Aromás szagú, szintelen folyadék.

Brónderivatuma:

Dibrom α -dehydroliben $C_{10}H_{12}Br_2$. 198°C-nál olvadó, jegeczes test

f) β - *Dehydroliben* $C_{10}H_{14}$. Forrpontja 197—198°. Aromás szagú folyadék.

β - *Dehydrolibenbromid*. Jegeczes test, Op. 207°-nál, alkalmazásint ugyanazonos a β - *Dibromisolibénnel*.

5. Az Oliben és a bécusjhelyi Terpentinelaj egy és ugyanazon test.

FÜGGELEK.

A gázok elnyelése üveg által.

Azon csövek, melyekben az Olibent 240°-ig menő hőben füstölő Jodhydrogénsav hatásának tettem ki, sajátos megváltozást szenvedtek; mert midőn ezen csöveket a tökéletes megtisztítás és kiszáritás után, ujból használándó, a gázfúvó lángjában hevítém, azon pillanatban, midőn külsőleg gyenge vörös izzásba jöttek, heves pattogás következett be s a csövek belseje kölesszemnyitől egész borsó nagyságig menő buborékokkal telt meg. Hevítés előtt a csöveken semmiféle változás nem volt észlelhető, sem átlátszóság, sem szín, sem egyneműség stb. tekintetében, sőt a közönséges Bunsen-féle égető hőmérséke sem idézett elő semmiféle feltűnő tünetny, miglen a gázfúvó magas hőmérsékű lángjában valamennyi cső egyaránt erős pattogással bensejében hólyagosná vált. E hólyagok üveg vagy papálczával igen könnyen lehorzsolhatók s jelentékeny mennyiségű finom üvegport adnak.

Észlelésemet közölve Fabinyi tanár úrral, szives utasításai szerint jártam el ezen, csakis a magas nyomás és hőmérsék befolyása alatt az üveg által gyakorolt gázabsorptióra visszavezethető, érdekes tünetny közelebbi megvizsgálásánál.

Hogy maga az általam használt üveg, mielőtt Oliben és Jodhydrogénsavval hevítettett volna, nem mutatja ezen pattogással járó hólyagosodást, arról, noha ennek már a csövek első előkészítésénél föl kellett volna tűnnie, még külön is meggyőződést szereztem, azt ismételten különböző időig, különböző hőmérsékkel bíró láng behatásának kitéve, a nélkül, hogy egyetlen buborékot idézhettem volna bensejében elő.

A legelső kísérletet Hydrogennel eszközöltem. Az erős falú, egyik végén beolvasztott csöbe Zinkforgácsot tettem s gyenge falú üvegcsövecskébe forrasztott concentrált Sósavat, mire a cső másik végét a lámpa előtt kihúzva, leforrasztottam. A Zink és Sósav meny-

nyiségét akként választám, hogy a fejlődő Hydrogén közönséges hőmérséknel a csőben közel 4 légkörnyomásnyi feszélyt gyakoroljon. Két cső lett így megtöltve s miután rázással a Sósavat tartalmazó csővecske eltörtett, ágyükemenczében 10, illetve 15 óra hosszaiig 240° -nyi hőmérséknek állandóan kiteve. A kihült csövek lámpa előtti megnyitásánál a Hydrogén erős süvöltéssel tódult ki. A gondosan kimosott és megszáritott csöveken semminemű változás nem tünt elő, a Bunsen égető hőmérsékét is változás nélkül elviselték, azonban a gázfúvó lángjában heves pattogással bensejük egész felületén hólyagcsökká váltak. Az egyik cső a hevítés előtt légmentesen el lett zárva s ekkor sikerült azt észlelni, hogy a cső azon pontján, a melyen a buborékok épen előidézettek, pillanatokig tartó csekély fényerősödés lép föl, valamint hogy a cső hidegebb helyein finom harmat verődik le. A víz képződése ez esetben igen természetes magyarázatot lelhetne azon körülmény által is, hogy a cső levegőt tartalmazott, mely az üvegből kihajtott Hydrogénnel, kiválása pillanatában egyesült, a mivel az üvegnek a buborékok helyén való momentan erősebb izása is kapcsolatosnak látszik.

Hydrogént a közönséges módon a levegővel telt és így hevített csövekben kimutatni nem lehet, azonban nem kétlem, hogy a kísérlet más berendezésénél, pl. tiszta Szénsavval töltött csövet használva, annak jelenlétét könnyen sikerülend constatálni, valamint mennyiségét is meghatározni.

Ezután az üvegnek Szénsav iránti viseletét vizsgáltam meg. Kettedszénsavas natriumot és beforrasztott csővecskében Sósavat hoztam a megvizsgálandó üvegesőbe, szintén oly mennyiségben, hogy a Szénsav nyomása közöns. hőmérséknel körülbelül 4 légkörnyomást tegyen ki. A hevítés hasonló módon s 240° -nál történt. Miután a cső kihült, lámpa előtt megnyitattott, kitisztittatott stb. Új csőtől egyáltalán nem volt megkülönböztethető, azonban; mint az előbbi Hydrogénnel kezelt cső, a gázfúvó lángjában erősen pattogott s hólyagokkal megtelt.

Hogy ez esetben Szénsav idézte elő a hólyagképződést, egy hasonlóan megtöltött csővel könnyen sikerült igazolni. A csövet kinyitása, kimosása és teljes megszáritása után kettős fúrású dugóval zártam el, melynek egyik fúrásába kis csapos tölcserért, a másikba pedig egy légszivattyúval összekötött csapos üvegesövet illesztettem. A

töltésér frissen készült, teljesen tiszta Barytvizzel töltetett meg s dugójával elzárattott. Erre a légszivattyúval kiszivatott a csőben foglalt levegő s teljesen szénsavment levegővel helyettesítettett, mire ez újból kiszivattyuztatott s ez eljárást még kétszer ismételttem. Kiszivattyuzás után végre Barytvizet folytattottam a csőbe s vele állni hagytam; a Barytviz tiszta maradt. Erre ferde állásba hozva a csövet, felső részén a gázfúvóban hevítém. A pattogás, hólyagosodás bekövetkeztével a Barytvizben gyenge zavarodás állott elő.

Egy harmadik kísérletsorozatot Nitrogénoxiddal tettem. A csőbe finom rézforgács és külön csővecskében tömény Légenysav forrasztattott. A hasonló módon, mint a Hydrogén és Szénsav alkalmazásánál végbevitt hevítés stb. után, midőn a küllemében változatlan csövet a fúvólámpa előtt hevítém, pattogást alig hallattott, nem is hólyagosodott meg, hanem benseje finom hófehér kéreggé alakult át.

Egészen hasonló megváltozást mutatott oly cső, mely Szén-oxiddal (sárga vérlúgsó és Kénsavból) lett nyomás alatt megtöltve.

E tárgyra vonatkozó további vizsgálataimban meggyőződést kellett szereznem arról is, vajjon az üveg már közönséges nyomásnál és 240° -ot felül nem haladó hőmérséknél, nem-e képes bizonyos gázokat fölvenni, melyeket azután csak igen magas hőben bocsát ismét szabadon. A szerves vegyelemzéshez szolgáló kemenczében hevíték órahoszat, állandóan 240° -nál, e célból egy tiszta üvegcsövet, s lassú áramban száraz Hydrogént vezeték rajta keresztül. E cső nyomokat sem vett föl a gázból. A Szénsavval tett kísérlet szintén negatív eredményű maradt.

A gázok üveg általi absorptiója tehát csak magasabb nyomás és magasabb hőmérsék befolyása alatt következik be. A mi illeti az elnyelt gáz mennyiségét, úgy eddigi kísérleteimből határozottsággal az következik, hogy az elnyelt gáz mennyisége a nyomással növekszik; hogy milyen arányban, azt kipuhatolni további vizsgálatok feladata leend. Valahányszor csekélyebb nyomás alatt töltöttem meg a csöveket, a hólyagosodás is kisebb mérvben lépett föl, sőt 2 légköri nyomásnál már csak egyes apró hólyagok voltak előidézhetők.

Megvizsgáltam végül magának a tiszta víznek behatását is az üvegre 240° -nál. A cső, mint előre várható volt, már a kemenczéből kivéve, erős megváltozást tüntetett föl. Belseje fehér, vastag zománecszerű kérget nyert, a hol a víz fődte, miglen a cső felső

része, mely inkább csak a vízgőz behatásának volt kitéve, csak erősen meghomályosodott. A fuvó lámpa előtt hevítve nem hólyagosodott meg. Különös mindenesetre az, hogy ily zománccsozás, vagy kéregképződés egy esetben sem állt elő, midőn a csövekben nyomás alatt valamely gáz hevítettett, noha csaknem minden esetben a gázt fejlesztő savval (különösen a Sósav, Jódhydrogénsav alkalmazásánál) elegendő víz is volt jelen a csövekben.

Átkutatva a chemiai és természettani irodalmat csupán egy adatot találhattam e napokban, mely a leirtakkal hasonló észlelésekre vonatkozik. J. B. Hannay-nak 1881-ben¹⁾, midőn sensationális kísérleteit a gyémánt mesterséges előállítására tevő, feltűnt, hogy vassövei, a melyekben a hevítésnél óriási nyomás uralkodott, a kinyitás alkalmával a legtöbb esetben üreseknek találtattak, noha csöveinek hydraulikus szivattyúval eszközölt megvizsgálása azoknak teljes zárása mellett bizonyított. Sőt ha csöveit galvanoplasticus úton arany, réz vagy ezüst kéreggel is vonta be, vagy üveggel látta el belsejüket, mégis látszólag áthatolhatók maradtak. Kísérleteit e különös tény földerítésére kiterjesztve, azt találta, hogy az üveg 200° fölött és 200 légkörnyomásnál Oxygént és Szénsavat tetemesen elnyel és ha nyomás alatt lehül, azt vissza is tartja. Ugyancsak azt is észlelte, hogy az elnyelt gáz egyszerre rohamosan, habzás közben eltávozik, ha az üveg gyorsan, meglágyulásig hevítettik. Szerinte más Silicátok, továbbá Bórsavas és Phosphorsavas sók is absorbeálnak gázokat, főleg Szénsavat, miglen a fémek különösen Hydrogént és némely Szénhydrogéneket.

Az általam nyert eredmények teljesen megerősítik Hannay észleléseit, sőt a Szénsavon kívül, a Hydrogénnek, Nitrogénoxydnak és Szénoxydnak absorptióját az üveg által is constatálják, valamint azt, hogy az üveg elnyelő képessége e gázok iránt 240°-nál már 2 légkörnyomás felett kezd érvényre emelkedni.

¹⁾ J. B. Hannay. Chemical News 44. p. 2—4. 1881. Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie V. 1881. No. 9. 642.