VÁGI ÉS FEHÉR

SZERVES VEGYTAN

1930

107/8

VÁGI ÉS FEHÉR
SZERVES VEGYTAN
1930

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

U16.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

SZOMBATHELY, THOKÖLY-U. 67.
Postafiók 72.
Sel. V. 136/18.

A

Szerves vegytan elemei

különös tekintettel azoknak biológiai vonatkozásaira

OEE Könyvtár
ÁII.EII. 2020

Irták:

VÁGI ISTVÁN és **FEHÉR DÁNIEL**

Országos Erdészeti Egyesület
Wagner Károly Erdészeti Szakkönyvtár
Leltári szám: 166/2013
Csoport szám: I.
Raktári jelzet: S. III. III.

M. KIR. SZOMBATHELYI ÁLLAMI ERDŐ
238
Szombathely

Kiadja:
Máhr Árpád könyvkereskedése, Sopron

Nyomtatta:
Röttig-Romwalter Nyomda Részvénytársaság könyv- és kőnyomdai műintézete Sopronban
1930

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A m. kir. Bányamérnöki és Erdőmérnöki Főiskolának, a másfél évszázados szeretett Alma Maternek a mostani nehéz, küzdelmes éveiben hálás szeretettel ajánlják a

Szerzők.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Előszó.

E munka kézirata már 1924-ben készen volt, azonban kiadását az ország nehéz gazdasági viszonyai megakadályozták és csak a földmívelésügyi minisztérium megértő támogatása tette lehetővé, hogy a nyomási munkálatok 1928-ban megkezdődhettek. A legújabb irodalmat az 1929. év elejéig még tekintetbe vehettük és igyekeztünk ezt a körülményekhez képest minél lelkiismeretesebben fel is használni.

A munka szerkezete és felépítése a magyar irodalom terén bizonyos mértékben újítást jelent és csak a könyv használata és birálata fogja eldönteni, hogy törekvésünk helyes volt-e. Épen ezért minden kritikai és tárgyi megjegyzést őszinte hálával fogunk fogadni, hogy majd a munka második kiadásánál ezeket figyelembe vehessük.

Ezen a helyen hálás köszönetünket fejezzük ki a földmívelésügyi minisztérium erdészeti főosztályának, amelynek megértő támogatása és önzetlen áldozatkészsége lehetővé tette a munka megjelenését.

A munka sajtó alá rendezésében *Schumacher Károly* főiskolai adjunktus úr teljes odaadással és messzemenően támogatott bennünket, ezért neki ezen a helyen leghálásabb köszönetünket nyilvánítjuk.

Hasonlóképen köszönetünket nyilvánítjuk *Dr. vitéz Bokor Rezső* főiskolai adjunktus úrnak is, aki a könyv mikrobiológiai vonatkozású részeinek átnézésével szintén szeretettel segítségünkre volt.

Végül hálás köszönetünket fejezzük ki *Dr. Geiger Ernő* egyetemi magántanár úrnak, aki a hormonokról szóló fejezet kritikai átnézésével támogatni szíves volt.

Sopron, 1929. évi december havában.

Vági István

a m. kir. Bányamérnöki és Erdőmérnöki Főiskola rendes tanára, a Főiskola Erdészeti Vegytani Intézetének vezetője.

Fehér Dániel

a m. kir. Bányamérnöki és Erdőmérnöki Főiskola rendes tanára, a Főiskola Botanikus Kertjének és Növénytani Intézetének vezetője.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

TARTALOMJEGYZÉK.

Előszó III
Tartalomjegyzék IV
Bevezető rész 1
Bevezetés 1

Org. chemia beosztása (3). Műveletek rövid ismertetése (4). Minőségi analyzis (8). Mennyiségi analyzis (9). Empirikus képlet meghatározása (13). Molekulasúly meghatározása (14). Szerkezet megállapítása (19). Isomeria (20). Synthesisnél alkalmazott eljárások (22).

Első rész.

Alifás vagy zsírsorozati vegyületek 26
Paraffinsorbeli szénhydrogenek 26
Telítetlen szénhydrogenek 33

Olefinsorbeli szénhydrogenek (33). *Acetylensorbeli szénhydrogenek* (38).

Paraffinek halogen leszármazottai 41

Monohalogenek (43). Dihalogenek (44). Trihalogenek (44).

Alkoholok 46

Egyértékű telített alkoholok (46). *Asymmetrikus C elmélete* (55). *Olefinsorbeli egyértékű telítetlen alkoholok* (59). *Acetylensorbeli egyértékű telítetlen alkoholok* (61).

Aldehydek 61

Telített aldehydek (61). *Telítetlen aldehydek* (67).

Ketonok 68
Zsírsavak 72

Egybázikus, egyértékű telített zsírsavak (72). *Egybázikus, telítetlen zsírsavak* (83). Olefinsorbeliek (83). Acetylensorbeliek (85).

Aetherek 85
Mercaptanok 86
Sulfaetherek 87
Esterek 88

Anorganikusak (88). *Organikusak (89).*

Viaszfélék 91
Zsírok és olajok 92

Növényi zsírok és olajok (96). Nem száradó, növényiek (96). Félig száradók (97). Száradók (97). *Állati zsírok és olajok* (98). Zsírok szerepe az állati szervezetben (101).

Aminok 101
Nitrovegyületek 103
Phosphinek, arsinok, stibinek 105
Alkylgyökök fémvegyületei 105

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Cyanidok és isocyanidok 106
Egyértékű egybázisú zsírsavak halogen származékai . . 108
Halogenezett organikus savak 109
Savanhydridek 110
Savamidok 111
Savhydrazidok és savazidok 112
Kétértékű alkoholok (glycolok) 113
Háromértékű alkoholok 117
Phosphatidok (112).
Négyértékű alkoholok 124
Ötértékű alkoholok 125
Hatértékű alkoholok 126
Kétértékű, egybázikus savak (oxysavak) 128
Egybázikus aldehyd- és ketonsavak 132
Kétértékű aldehydek 135
Telített, kétbázikus savak 135
Telítetlen, kétbázikus savak 142
Háromértékű, egybázikus savak 143
Háromértékű, kétbázikus savak 143
Telítetlen, hárombázikus savak 146
Négyértékű, kétbázikus savak 146
Borkősavak stereoisomeriája (149). Racemikus inactiv vegyületek activ componensekre bontása (151).
Négyértékű, hárombázikus carbonsavak 152
Aldehyd- és ketonalkoholok (szénhydrátok, cukrok) . . 154
Monosaccharidok (157). Biose (162). Triosék (162). Tetrosék (162). Pentosék (163). Methylpentosék (168). Hexosék (168). *Monosaccharid származékok* (185). Anhydrocukrok (185). Desoxycukrok (186). Aminocukrok (186). *Polysaccharidok (cukorszerűek)* (186). Disaccharidok (186). Trisaccharidok (196). Tetrasaccharidok (197). Cukrok mennyiségi meghatározása (197). *Polysaccharidok (nem cukorszerűek)* (199). Cellulose csoportbeli polysaccharidok (208). Cellulose biochemiája (214). *Nitrogentartalmú polysaccharidok* (230. *Szénhydratok keletkezése és szerepe a növény- és állatvilágban* (230). Erjedés (235). Lélekzés (247).
Ötértékű, egybázikus savak 253
Ötértékű, kétbázikus savak 253
Hatértékű, egybázikus savak 253
Hatértékű, kétbázikus savak 254
Cyan vegyületek 255
Kéntartalmú cyan vegyületek (261). *Cyanamidok* (262).
Szénsavszármazékok 262
Szénsavamidok (263). *Kéntartalmú szénsavszármazékok* (267). *Guanidin leszármazottak* (268).

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Húgysav csoport 269
Pyrimidinek 274
Nucleinsavak 274
Aminosavak 275
Egybázikus monoaminosavak (277). *Kétbázikus monoaminosavak* (280). *Egybázikus diaminosavak* (282). *Kéntartalmú aminosavak* (283).
Polypeptidek 285
Fehérjék 286
Egyszerű fehérjék (296). Albuminok (296). Globulinok (296). Isomproteinek (298). Prolaminok (298). Glutelinek (299). Scleroproteinek (299). Histonok (301). Protaminok (301). *Összetett fehérjék* (301). Phosphorproteidek (302). Glycoproteidek (303). Nucleoproteidek (303). Haemoglobin (304). Albumosok, peptonok (304). *Fehérjék élettani szerepe* (304). Fehérjék decompositiója a talajban (318).

Második rész.

Cyklusos vegyületek 329
Izocyklusos (carbocyklusos) vegyületek . 329
Alycyklusos vegyületek 329
Trimethylen vegyületek (329). *Tetramethylen vegyületek* (330). *Pentamethylen vegyületek* (330). *Hexamethylen vegyületek* (339). *Hepta- és octamethylen vegyületek és leszármazottak* (339).
Aromás vegyületek. Benzol származékok 330
Általában (330).
Benzolszénhydrogenek 337
Benzolhalogen vegyületek 342
Nitro származékok 343
Aromás aminok 346
Nitrobenzol lúgos reducálása által keletkezett vegyületek . 350
Diazo vegyületek 351
Diazonium sók (355). *Azofestékek* (355). *Aminoazofestékek* (357). *Aminoazosulfosavak* (358). *Oxyazofestékek* (359).
Hydrazin származékok 359
Aromás sulfosavak 361
Aromás arsen vegyületek 362
Phenolok és származékaik 363
Egyértékű phenolok (364). Nitrophenolok (365). Aminophenolok Halogen phenolok (367). Nitroso phenolok (367). A phenol és savesterjei (368). Phenolsulfosavak (368). *Kétértékű phenolok* (368). Dioxytoluolok (370). Chinonok (371). *Háromértékű phenolok és származékaik* (372).
Aromás alkoholok 374
Aromás aetherek 375
Aromás aldehydek 375

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Aromás ketonok 377
Oxymok 377
Kétértékű, egybázikus, telített aromás savak és származékaik 378

Benzoesav leszármazottak (379). *Sulfobenzoesav leszármazottak* (380).

Aromás cyanidok 381
Aromás vegyületek telítetlen oldallánccal 382
Aromás oxyaldehydek 386
Kétértékű phenolsavak 388
Aromás alkoholsavak 390
Dioxysavak 391
Trioxysavak 391
Csersavak 392

Bőrcserzés (395). *Hydrolyzáló csersavak* (396). *Condensált cserzőanyagok* (397).

Egybázikus ketonsavak 398
Kétbázikus aromás savak 398
Hatbázikus aromás savak 399
Hydroaromás vegyületek (hexamethylen leszármazottak) . 400

Hydroaromás carbonsavak (403). *Terpenek, kámphorok és ezekkel vonatkozásban álló vegyületek* (403). Monocyklusos terpenek (405). Monocyklusos terpenalkoholok és ketonok (407). Bicyklusos terpenek (409). Bicyklusos terpenalkoholok és ketonok (410). Polyterpenek (413). Aetherikus olajok (415). *Gyanták* (419). Balzsamok (420). Tulajdonképeni gyanták (421). *Sterinek* (423). *Epesavak (424).*

Vegyületek több olyan benzolgyűrűvel, amelyek C-on keresztül kapcsolódnak 424

Diphenylmethan és származékai (426). Triphenylmethan festékek (427).

Aromás vegyületek condensált benzolgyűrűvel . . . 430

Aromás vegyületek két condensált benzolgyűrűvel (430), Naphtalin származékok (431). *Aromás vegyületek három benzolgyűrűvel* (434). Anthracen (434). Oxyanthrachinonok (437).

Heterocyklusos vegyületek 441
Öt atomos gyűrűjű N-t tartalmazó heterocyklusos vegyületek 442

Pyrrol leszármazottak (443). Emberi vérfestékek (443). Epefestékek (444). Növényi levél- és vele rokon festékek (444).

Öt atomú, O-t tartalmazó heterocyklusos vegyületek . . 448
Öt atomú, S-t tartalmazó heterocyklusos vegyületek . . 449
Öt atomú, két N-t tartalmazó heterocyklusos vegyületek . . 450
Öt atomú, három és ennél több elemet tartalmazó heterocyklusos vegyületek 451

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Condensált heterocyklusos vegyületek 451

Benzol és pyrrol csoportot tartalmazó vegyületek (451). *Benzol és furan csoportot tartalmazó vegyületek* (456). *Két benzol és egy pyrrol csoportot tartalmazó vegyületek* (456).

Hat atomú, egy N-t tartalmazó heterocyklusos vegyületek . 457

Pyridin származékok (458). Pyridin carbonsavak (458). Pyridin hydroderivátok (458).

Benzol- és pyridin gyűrűvel bíró heterocyklusos vegyületek 459

Chinolin csoport (459). *Isochinolin csoport* (461). *Acridin csoport és származékai* (461). Safraninok. (462).

Hat atomú heterocyklusos vegyületek két N atommal . . 462

Heterocyklusos vegyületek, amelyek S-t és N-t tartalmaznak 463

Hat atomú heterocyklusos vegyületek és leszármazottaik O atommal 464

Flavon és származékai (465). Flavon festékek (466). *Anthocyanok* (469).

Alkaloidák 470

Aromás amin szerkezetű alkaloidák (473). Pyridin alkaloidák (473). Conium alkaloidák (473). Bors alkaloidák (474). Areca alkaloidák (475). Ricinin alkaloidák (476). *Pyrrol származású alkaloidák* (476). *Condensált pyrrolidin és piperidin gyűrűjű alkaloidák* (477). Atropin alkaloidák (477). Cocain alkaloidák (479). A Punica granatum alkaloidjai (480). *Chinolin alkaloidák* (480). *Berberin csoport alkaloidjai* (483). *Phaenanthren alkaloidák* (483). *Eleddig nem teljesen tisztázott szerkezetű alkaloidák* (485).

Glycosidák 486

N-mentes glycosidák (489). *Digitalis glycosidák* (491). *Saponin glycosidák* (492). *N-tartalmú glycosidák* (493). *S- és N- tartalmú glycosidák* (494).

Harmadik rész.

Ismeretlen összetételű vegyületek 495

Fermentumok (enzymek) 495

Hydrolasék (498). Esterasék (498). Carbohydrasék (499). Amidasék (501). Proteasék (502). Thrombase (503). *Desmolasék* (504). Zymase csoport (504). Phenolasék (506). Katalasék (507).

Vitaminok 507

Hormonok 518

Pótlások 533

Irodalom 535

Betűsoros tárgymutató 538

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

BEVEZETŐ RÉSZ.

BEVEZETÉS

Az organikus (szerves) vegyületek sokfélesége a carbon atom ama tulajdonságán alapszik, hogy több carbon atom egymással láncszerűen vagy gyűrűsen kapcsolódhatik és az így előállott láncba vagy gyűrűbe nagy vegyrokonságánál fogva az O-, N-, S-, de nehéz fémek is, mint aminő pld. a Hg-, Br-, Sn- stb., bekapcsolódhatnak; ennélfogva már az egyszerűbb organikus vegyületek is oly sok új vegyület kiindulópontjaivá válnak, amilyenre az anorganikus chemiában nem találunk példát. Az atomoknak ez a sajátos viselkedése a carbonra nézve igen jellemző, sőt úgyszólván egyedül álló, mert a többi elem vagy egyáltalában nem, vagy — mint például a silicium — csak igen kis mértékben mutat hasonló tulajdonságot.

A carbon atomnak mindezeken felül még az a különleges tulajdonsága is megvan, hogy magával a H atommal is különféleképen kapcsolódhat; tudniillik a carbon vegyületekben, melyek csak hydrogent és carbont tartalmaznak, egyforma carbon atomszám mellett változó lehet a hydrogen atomok száma és ily módon a legkülönbözőbb carbonhydrogenek (szénhydrogenek) képződhetnek.

Mivel a legtöbb szerves vegyületet a carbonhydrogenekből vezethetjük le, ennélfogva az organikus chemiát még a carbonhydrogenek chemiájának is szokás nevezni. A szerves elnevezés onnan ered, hogy még a 19-ik század elején is azt hitték, miszerint a carbon vegyületek képződéséhez bizonyos életerők szükségesek s ilyformán azokat mesterséges úton előállítani

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

nem lehet. Ez a vélemény azért alakulhatott ki, mert sok szerves vegyület előállítására tett kisérlet eredménytelen maradt. Még kiváló elmék is sokat töprengtek azon, miként lehetséges, hogy az elemek az anorganikus chemiában más törvényeknek engedelmeskednek, mint az organikus chemiában? Igaz ugyan, hogy sok organikus vegyületet ismertek már akkor is, de ezeket mind állati és növényi részekből állították elő.

A kutatóknak az organikus vegyületekről alkotott felfogását még az a történelmi nevezetességű, alapvető fontosságú reactió sem változtatta meg, melyet Wöhler mutatott ki 1828-ban, amikor anorganikus ammonium isocyanat melegítésével előállította a carbamidot; ugyanis egyszerűen kimondották, hogy a carbamid határkövet képez az organikus és anorganikus világ között.

Az organikus vegyületekkel már az ókorban foglalkoztak. Sok organikus vegyületet ismertek és chemiai jelenséget észleltek; így többek között az erjedési jelenséget is ismerték, megmagyarázni azonban természetesen nem tudták. A középkorban és az újkorban, mikor megindult a nagy hajsza az életelixir után, igen sok organikus vegyületet (aethert, benzoesavat) fedeztek fel.

A phlogistonelmélet idejében azt tartották, hogy a szerves vegyületek éghető anyagból és vízből állanak, mivel száraz lepárlásánál mindig carbon és víz képződik. Még Schelle is — ez a nagy elme, aki annyi organikus vegyületet állított elő, sőt a glycerin előállítását is ismerte — annyira a phlogistonelmélet hatása alatt állott, hogy felfedezéseiből nem tudta levonni a helyes következtetéseket.

Az organikus vegyületek mesterséges előállítására az első lépés a gyökök fogalmának a tisztázása volt. Elsőnek a CN gyököt sikerült előállítani, később pedig oly oxygen tartalmú gyököket is állítottak elő, melyek létezéséről annakelőtte nem is tudtak. Még később azután az egyes vegyületekben — különösen carbonhydrogenekben — a H atomot chlorral, jóddal kezdték helyettesíteni. Ezt az eljárást azonban nem tartották minden esetben keresztülvihetőnek; maga Liebig sem akarta a helyettesítés lehetőségét általános szabálynak elfogadni.

Az organikus vegyületek mesterséges előállítását csak Wöhler idejében (1828 táján) kezdték meg; ekkor állították elő a zsírsavakat is, amivel azután megdőlt az a nézet, hogy az organikus vegyületek képződéséhez bizonyos „életerők" vol-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

nának szükségesek. Ebből folyik, hogy az „organikus chemia" elnevezés is ma már tisztán csak történelmi jelentőséggel bír.

Hogy a vegytani tudomány ma már mennyire lerázta a Wöhler fellépése előtti felfogásokat, az legjobban látható abból, hogy a szerves vegytan a cukrok, cserzőanyagok, fermentumok, vitaminok, hormonok, növényi virágfestékek stb. rejtélyeibe is behatolt és igen sok kérdést tisztázott.

Az organikus vegyületek C-ból, H-ból, O-ból és N-ből állanak, de kisebb mértékben a S és P is előfordul bennük. A négy első elem nemcsak a föld kérgében, hanem a levegőben is kimutatható és pedig a carbon mint CO_2, a hydrogen kötött állapotban a vízpárában, az oxygen és nitrogen pedig gáz alakban. Az O-t, N-t és CO_2-t nagy mennyiségben veszik fel a növények és mivel az állatok növényekkel táplálkoznak, ezen elemek az állatvilág fejlődésében fontos szerepet játszanak. A növények CO_2-t assimilálnak és így a levegő CO_2 tartalmának lassanként meg kellene apadnia, ámde a növények és az állatok légzésénél és az elhalásuk után beálló bomlásnál ismét CO_2 jut a levegőbe, ennélfogva a CO_2 mennyisége a levegőben állandónak tekinthető. A növény a CO_2-ből és a vízből a legkülönfélébb vegyületeket alkotja és természetes úton állít elő sok olyan szerves vegyületet, amelyet a chemiai tudomány ma még mesterséges úton nem tud előállítani.

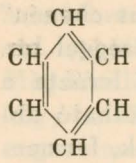
Ma már több mint 100.000 oly organikus vegyületet ismerünk, melyek mesterséges úton állíthatók elő; ez a szám erősen túlszárnyalja az ismert anorganikus vegyületek számát. Mivel az organikus chemia részben más módszerekkel dolgozik, mint az anorganikus chemia, a két tudományágat mindig egymástól elválasztva szokás tárgyalni.

Az organikus chemia beosztása.

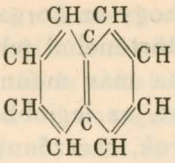
Az organikus chemia tárgyköre két nagy részre oszlik és pedig az *alifás* vagy *zsírsorozati* vegyületeket felölelő és a *cyklusos* vegyületeket felölelő részre. Az alifás vegyületeket azért nevezzük másként zsírvegyületeknek, mert ezek közé tartoznak az állati és növényi zsírok is. Kiinduló vegyületük a methan (CH_4). E vegyületek nyilt láncú szerkezettel bírnak.

A cyklusos vegyületek közül legfontosabbak az aromás vegyületek, melyek alapját a gyűrűs szerkezetű benzol (C_6H_6) képezi. A „cyklusos" elnevezés onnan ered, hogy az e csoportba tartozó vegyületek gyűrűs szerkezetüek. Ilyenek a

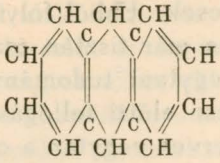
© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.



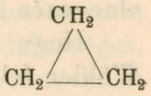
benzol,



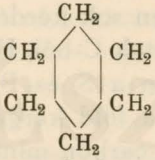
naphtalin,



anthracen,



trimethylen,

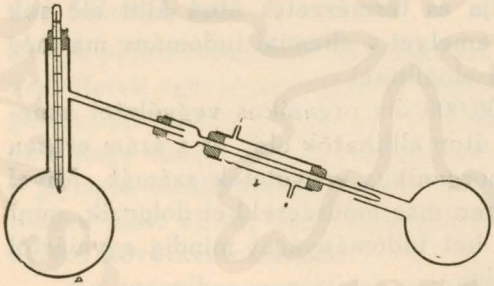


hexamethylen stb.

Egy külön részben tárgyaljuk még az *ismeretlen összetételű vegyületeket* is.

Az organikus chemiában alkalmazott műveletek rövid ismertetése.

Destillatio (lepárlás). Destillatio alatt azt a műveletet értjük, amellyel valamely anyagot hevítés útján gőzalakú testté alakítunk át, hogy azután lehűtéssel újból folyadék képződjön belőle s így mindazon anyagoktól, melyek a hevítésnél gőzalakú anyaggá nem válhatnak, megszabadítható legyen. A destillatio segítségével vagy az illó testet távolítjuk el oly anyagból, mely illó és nem illó részből áll az úgynevezett *közönséges destillatio* műveletével, vagy pedig olyan anyagokat destillálunk, amelyek illók ugyan, de különböző forrásponttal bírnak; ez a művelet az úgynevezett *fractionálás*. Vannak anyagok, melyek a destillationál már közönséges nyomás mellett bomlanak. Emmiatt ilyenkor csak egynéhány mm. athmosphera nyomás mellett dolgozhatunk; ezt nevezzük *vacuum destillationak*. Illó olajokat még az úgynevezett *vízgőzdestillatioval* is szokás a növényrészekből eltávolítani.

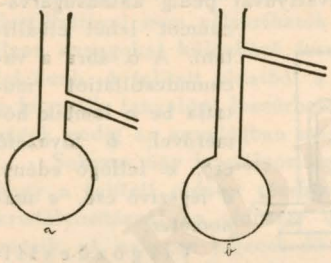


1. ábra.

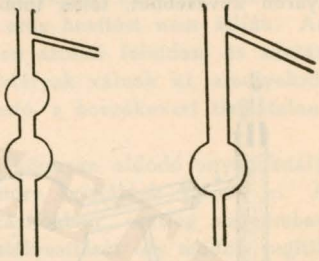
A destilláló készülék a lombikból, a hűtőberendezésből és a felfogókészülékből áll. Az 1. számú ábra egy közönséges destilláló készüléket mutat be. *a* a lombik, amelybe a destillálandó anyagot tesszük, *b* a hűtőkészülék, melynek külső, széles csövén a hűtővíz áramlik keresztül, elősegítve ezáltal a belső vékony csövön áthaladó destillátiós termékek lecsapódását, végre *c* a felfogó edény, mely a cseppfolyós lepárlási termékek befogadására szolgál. A lombikból hőmérő nyúlik ki, melynek higanygömbje a lombikban levő folyadék felett van. A destilláló lombikok különbözők le-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

hetnek. Magas forrásponttal bíró folyadékoknál a vékony üvegcső alacsonyan (2. ábra *a*), alacsony forrású folyadékoknál ellenben magasabban torkollik a lombik nyakába (2. ábra *b*). Sokszor a lombikokon még különleges nyúlványok is vannak, melyek a fractionálást segítik elő (3. ábra).



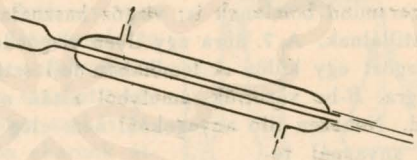
2. ábra.



3. ábra.

A hűtőberendezések közül legközönségesebb a Liebig-féle hűtő (4. ábra), mivel azonban ennél a víz hűtő hatása nincs eléggé kihasználva, sok esetben az 5. ábrán látható hűtőket is használják.

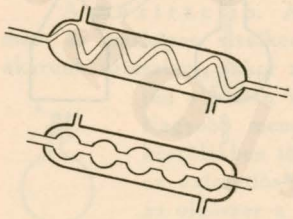
Az elsőnél a spirális menet folytán a gőz hosszabb darabon van kitéve a víz hűtő hatásának, a második alaknál pedig a gőz, a gömbös üregekbe érkezve, kitágul és ezáltal lehülés áll be. Fokozza ezt a hatást az üregek tetemes hűtő felülete is.



4. ábra.

E két hűtőt mint *visszafolyó hűtőt* is használják, még pedig oly esetekben, mikor valamely reactióhoz hosszabb főzés szükséges és az edényben lévő folyadékot nem akarjuk párolgás által elveszíteni. A visszafolyó hűtő a párát lecsapja és az újból visszafolyik a lombikokba.

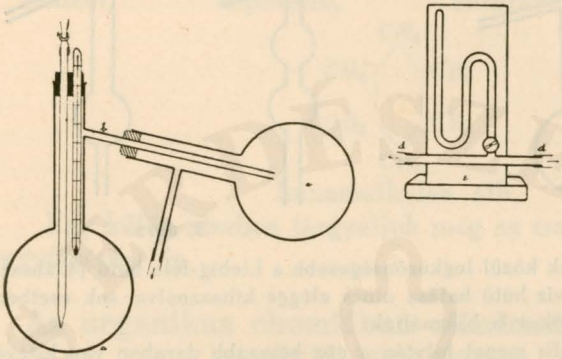
Fractionálás. Képzeljünk el a destillatiós lombikokban olyan két anyagot, amelyek közül az egyik 100° C-nál, a másik 140° C-nál forr. Amikor a hőmérő a lombikban eléri a 100° C-t, az anyag ezt a hőmérsékletet hosszabb ideig megtartja, mivel az ezután fejlődő összes hő arra használódik fel, hogy a 100° C-nál forró folyadékot 100° C-ú gőzzé változtassa át. Ha ez megtörtént, a hőmérő 100° C fölé kezd emelkedni, ami annak a jele, hogy csaknem az összes 100° C-nál forró anyag eltávozott. Ha ezután egy új felfogó edényt teszünk a hűtő alá, ebbe legnagyobbrészt a 140° C-nál forró anyagot foghatjuk fel. Ha két olyan anyag van összekeverve, amelyeknek forrpontja egymástól csak 3—4° C-al különbözik, akkor már lehetetlen a fractionálás, mert mind a két anyagból közel egyenlő mennyiség destillál át. Sőt még akkor is csak többszöri fractionálással lehet az anyagokat egymástól kellően elválasztani, ha a forráspontok között nagyobb az eltérés.



5. ábra.

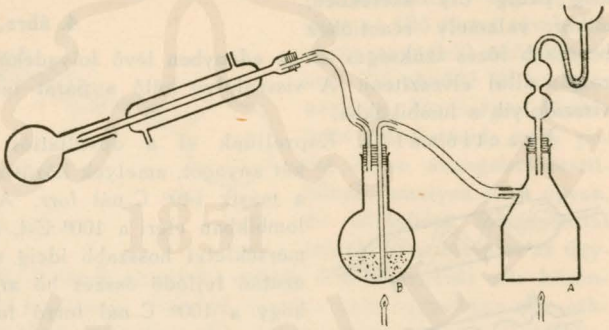
© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Vacuumfractionálás. Vannak anyagok, amelyek már csak magasabb hőmérsékletnél bomlanak s emmiatt vacuumban történik a fractionálásuk, mert a forráspontjukat így erősen lehet csökkenteni. Közönséges vízszivattyúval átlag 10—15 mm-es vacuumot és pedig a víz tensiójához képest nyáron kevesebbet, télen többet, higany szivattyúval pedig katódsugárvacuumot lehet előállítani. A 6. ábra a vacuumdestillátiót mutatja be *a* lombik hőmérővel, *b* kivezető cső, *c* felfogó edény, *d* légszívó cső, *e* manometer.



6. ábra.

Vízgőzdestillatio. Növényrészekből az illó olajokat vízgőzdestillatióval távolítjuk el. Vannak ugyanis anyagok, amelyek rendesen destillálva elillannak, de egyszersmind bomlanak is; vízgőz használata mellett ellenben változatlanul átdestillálnak. A 7. ábra egy ilyen vízgőzdestillatiós berendezést szemléltet. A vízgőzt egy külön *A* lombikban fejlesztjük s onnan a hevítés alatt álló anyagra, *B*-be vezetjük, amelyből aztán a vízgőz egyes részeket magával ragad. Nehezen illó anyagoknál nem elég 100° C-ú vízgőzt alkalmazni; az ilyen anyagnál tetemesen magasabb hőfokra kell a vízgőzt felmelegíteni, hogy céljának megfelelhessen. Ezért a vízgőzt egy külön lánggal hevített spirális csövön vezetik keresztül. A vízgőzzel való destillatió úgy magyarázható, hogy az átdestillálandó anyagra és a vízgőzre együtt hat az athmosphaerikus nyomás és pedig az átdestillálandó anyagra a nyomás kisebb, mint az összynyomás, az anyag forráspontja tehát alacsonyabb s így előbb is illan el. Itt tehát szintén vacuumszerű jelenségről van szó.



7. ábra.

Sublimálás. Ha valamely szilárd testet hevítéssel gőzzé alakítunk át és a gőz a hűtés folytán anélkül, hogy folyadékká alakulna át, ismét szilárd test alakjában válik le, az így végrehajtott műveletet sublimálásnak nevezzük. Egyszerű alakban oly módon történhetik a sublimálás, hogy egy

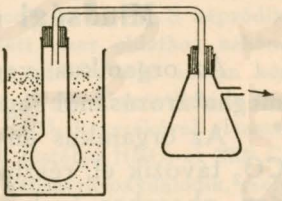
© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

mély óraüveget lapos üveggel takarunk le és a sublimálandó anyagot — mondjuk pl. jódot — a mély edényben hevítjük. A jód így a felső lapos üveg felületére rakódik le szilárd állapotban. A sublimálást vacuumban is végezhetjük; ilymódon az indigót szokták sublimálni.

A kristályosítás. Vannak olyan anyagok, amelyek fractionált destillatióval nem választhatók el, mivel az erős hevítést nem állják. Az ilyen anyagokat különböző forró oldószerekben szokás feloldani és azután lehűteni. A telített oldatból a lehülésnél kristályok válnak ki, amelyekről a folyadék (anyalúg) leszűrhető, vagy leszívható, a hozzákevert tisztátalanságok pedig az anyalúgban maradnak vissza.

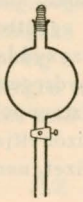
Sokszor úgy kristályosítanak (különösen könnyen oldódó anyagoknál), hogy a telített oldatot részben bepárolják, mire kristályok válnak ki. A kristályosításnál az oldószer elpárolgását szárítókban, esetleg vacuumban végzik. A nehezen jegecesedő oldatok kikristályosítását oly módon segítik elő, hogy vagy egy kristályszemet dobnak az oldatba, vagy pedig az edény falait dörzsölik üvegpálcikával. Mint oldószerek a víz, alkohol, aether, bensol és terpentinolaj szerepelhetnek. A kristályosításnál az a fontos, hogy az oldószer a feloldott anyaggal vegyületet ne képezzen.

A szűrés. Az organikus chemiai műveleteknél a szűrést nem úgy végzik, mint az anorganikus analytikai gyakorlatban szokás, hanem a folyadékokat mindig likacsos lemez és vízszivattyú segítségével szívják le. A szűrő alatt egy vastagfalú edényben légritka teret létesítenek és ezáltal a külső levegő nyomása a folyadékot a szűrőn keresztül sajtolja. Erős savakat vagy lúgokat üveggyapoton vagy asbesten szokás átszűrni. Ha egy folyadékot forrón akarunk átszűrni, akkor az üvegszűrőt spirálisan hajlított fémcsővel vesszük körül, melyben forró víz vagy gőz mozog. Nagyon nehezen szűrhető anyagoknál likacsos agyagedényeket használnak szűrőül, amelyek egy szivattyúval vannak összekötve; ezek a *Pukalszűrők* (8. ábra).



8. ábra.

Az extractio. Az anyagok a különböző oldószerekkel szemben más- és másképen viselkednek. Ha egy anyagot valamely keverékből el akarunk választani, akkor az oldószert az anyag keverékére öntjük, leszűrjük s azután ledestilláljuk, mire a kioldott anyag visszamarad. Nagyobb mennyiségű anyag kiextrahálása többféle extractiós készülékben történhetik; ezek mindegyikének az az elve, hogy az extractiós készülék felső részében történik az extractio és az oldószer a kioldott anyaggal együtt lefolyik a készülék alsó részébe, ahol az oldószer eldestillál és újból a kioldás alatt lévő anyaghoz jut.



9. ábra.

Két vagy több egymással nem keverődő folyadékot az úgynevezett *választótölcsérrel* különítünk el. A választótölcsérben ugyanis a nem keveredő folyadékok fajsúlyuk szerint rétegesen helyezkednek el egymás fölött úgy, hogy a tölcsér alatt levő csap segítségével külön-külön ereszthetők le és foghatók fel (9. ábra).

A kisózás. Sok anyagnak az a tulajdonsága, hogy elegendő con-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

centratio esetén, egy oldószerben feloldva, más anyag hozzáadása után az oldatból kiválik. Így pl., ha vizes szappanoldatba Na Cl-ot teszünk, a szappan kiválik.

A kisózás elmélete az elektrolytikus dissociatio segítségével könnyen megérthető. A szappanoldatban a szappan, mely nem egyéb, mint zsírsavas Na vagy K, részben Na, illetőleg K-ionra és zsírsavgyök ionokra dissociál. A dissociált és a nem dissociált rész között egyensúly van:

$$\frac{(Na^+)\ (C_{15}H_{32}COO^-)}{(C_{15}H_{32}COONa)} = K$$

egyenlet szerint, amely egyenletben K a dissociatiós állandót jelenti. Ha most az oldatba Na Cl-ot adunk, ez vizes oldatban erősen dissociál Na és Cl ionokra úgy, hogy az oldatban levő Na ionok száma erősen megnövekszik és az oldatban az egyensúly a dissociált és nem dissociált szappan között megbomlik, mert a fenti egyenlet bal oldalán a Na^+ értéke a számlálóban megnövekedett. Miután K értéke állandó kell, hogy maradjon, az egyensúly úgy áll helyre, hogy a számlálóban lévő $C_{15}H_{32}COONa$ molekulák száma növekszik, mert nem dissociált szappan képződik. A nem dissociált szappan molekulák concentratiója ezáltal megnövekedik és végül eléri a telítettségi fokot, melynél a szappan az oldatból kiválik.

Minőségi elemi organikus analyzis.

Az organikus vegyületek elemi minőségi összetételének meghatározásánál segítségünkre van az oxydatio folyamata.

Az organikus anyagok elégésénél a carbon részben mint CO_2 távozik el, részben pedig mint szén válik ki, míg a hydrogen, phosphor és kén vízzé, illetőleg phosphorsavvá és kénsavvá oxydálódnak. Egyedül a nitrogen távozik el az elégetésnél, legnagyobbrészt mint nitrogengáz.

A carbon és hydrogen minőségi kimutatása.

Ha a megvizsgálandó anyagot porcellán vagy platina lemezen, avagy eprouvettában hevítjük, szenesedés áll be. Ha a keletkezett gázokat $Ba(OH)_2$-ba vezetjük, fehér csapadék képződik, mert a CO_2 a bariumhydroxyddal bariumcarbonattá alakul. Az itt leirt módszer azonban még csak előzetes vizsgálat jellegével bír, mert carbonra és hydrogenre együttesen kémlelünk. Az eljárás a következő: az organikus anyagot rézoxyddal hevítjük, miáltal a rézoxyd oxygenje a carbonnal CO_2-t, az anyag hydrogenjével pedig vizet képez, amely az eprouvetta hidegebb részein vízcseppek alakjában lecsapódik. A víz jelenléte természetesen csak akkor bizonyítja, hogy a vizsgált vegyületben hydrogen van, ha maga az anyag vizet nem tartalmazott.

A nitrogen kimutatása.

Vannak olyan szerves vegyületek, melyek Ca O-dal vagy Na_2O-dal hevítve, a nitrogent ammonia alakjában adják le, amit lakmuspapir vagy a Nessler-reagens segítségével kimutathatunk. Az olyan vegyületeket, ame-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

lyekből a nitrogen ammonia alakjában nem hajtható ki, nehezen olvadó, beforrasztott üvegcsőben kevés fémes kaliummal vagy natriummal több órán át izzítjuk. Az így nyert anyagban a K mint KCN van jelen, ezt vízben feloldjuk és két csepp sárga ammonium-sulfidot [$(NH_4)_2 S_2$-t] adván hozzá, vízfürdőn szárazra bepároljuk. A száraz anyaghoz híg sósavat öntünk s az oldatból néhány cseppet véve, egy csöpp $FeCl_3$-ot adunk hozzá.

Ha a vizsgálandó anyagban nitrogen volt jelen, az oldat gyönyörű vérvörös színűvé válik. Ez a szín a vasrhodanidtól származik, amely a következő egyenletek szerint jött létre:

$$KCN + (NH_4)_2 S_2 = (NH_4)_2 S + KSCN$$
$$3\,KSCN + Fe\,Cl_3 = 3\,KCl + Fe\,(SCN)_3$$
vasrhodanid

Kimutatható a nitrogen még oly módon is, ha a képződött Na CN vizes oldatához két csepp $Fe\,SO_4$ és két csepp $Fe\,Cl_3$ oldatot adunk és az oldatot felfőzzük. Ez esetben — ha az anyagban nitrogen volt — az oldatban a keletkező berlini kéktől kék színreactio következik be.

A kén kimutatása.

Ha kéntartalmú anyagot eprouvettában kevés K vagy N-al hevítünk, $Na_2 S$ vagy $K_2 S$ képződik. Ha ebből oldatot készítünk s az oldatból egy cseppet ezüst lemezre viszünk, a lemez megfeketedik, mert $Ag_2 S$ képződik. Kimutatható továbbá a kén azáltal, hogy készített vizes oldathoz néhány csepp frissen készített nitroprussidnatrium oldatot adunk; erre azután kén jelenléte esetén ibolya színreactio következik be. Végül kimutatható a kén még úgy is, ha a vizsgálandó anyagot $K_2 CO_3$ és KNO_3 keverékével olvasztjuk, vagy egy nehezen olvadó beforrasztott csőben füstölgő HNO_3-al 250° C-nál hevítjük; ekkor a kén az oxygen hatása alatt kénsavvá oxydálódik, mely $Ba\,Cl_2$ segítségével kimutatható.

A halogenek kimutatása.

Ha a halogent tartalmazó organikus anyagot Ca O-al hevítjük, úgy $CaCl_2$, $CaBr_2$, CaJ_2 képződik. Ezek $AgNO_3$ segítségével könnyen kimutathatók. Sok esetben a halogen kimutatást úgy végezzük, hogy az anyagot concentrált HNO_3-al zárt csőben hevítjük. A hevítés alatt az organikus anyag a HNO_3 hatása következtében szétroncsolódik és a halogen $AgNO_3$ segítségével kimutatható. Ha platinadróton rézoxydot színtelen Bunsen-lángban addig hevítünk, amíg a láng újból színtelenné nem válik, utána pedig a platinadrótot halogen tartalmú anyagba mártjuk és újból a Bunsen-lángba tartjuk, úgy halogen jelenléte esetén a láng a keletkezett rézhalogentől zöld színű lesz. Ez az úgynevezett Beilstein reactio.

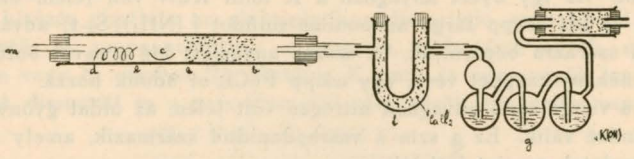
Az organikus vegyületek mennyiségi analyzise.

A carbon és hydrogen mennyiségi kimutatása.

A C-t és H-t mennyiségileg együttesen szokás kimutatni és pedig a carbont CO_2, a hydrogent pedig $H_2 O$ alakjában. Az eljárás módját Liebig adta meg és elemi analyzisnek nevezte el. Az organikus anyagot

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

egy égető kemencébe elhelyezett, nehezen olvadó üvegcsőben égetjük el (10. ábra).



10. ábra.

A 80 cm. hosszú üvegcsőbe *a* és *b* között szemcsés rézoxydot, *c*-nél pedig egy — a megvizsgálandó anyagot magában foglaló — porcellán vagy platin hajócskát helyezünk el. *d* és *e* között rézoxydtekercs van, melyet úgy készítünk el, hogy az eredetileg vörös rézdrótból csavart tekercset izzítással oxydáljuk. A hosszú üvegcsőben csatlakozik *f*-nél egy *U* alakú cső, mely $CaCl_2$-ot tartalmaz; ennek pontos súlyát ismernünk kell, mert ennek a súlynövekedése alapján határozzuk meg majd a víz, illetőleg közvetve a hydrogen mennyiségét. Az *U* alakú csőhöz csatlakozik egy KOH-ot tartalmazó csőszerkezet (*g*), amely a keletkezett CO_2-t szívja magába. Az égetőcső egy kemencébe kerül, ahol gázlángokkal izzítjuk, innen egy szárítóberendezéshez kapcsolódik, mely viszont az O-t tartalmazó gazometerrel van összefüggésben. Az egész berendezésen át lassú oxygen áramot bocsátunk keresztül, egyidejüleg pedig a vizsgálandó anyag két oldalán lévő szemcsés rézoxydot és a rézoxydtekercset hozzuk izzásba. Ha ez bekövetkezett, úgy ezután már az anyagot izzítjuk lassan, miáltal az anyag elég s ennek folytán a carbonból széndioxyd, a hydrogenből pedig víz képződik. A vizet a $CaCl_2$-ot tartalmazó cső, a CO_2-ot pedig a KOH-ot tartalmazó hármas üvegedény fogja fel. Az *U* csövet, valamint a KOH-ot tartalmazó készüléket az égetés előtt és az égetés után lemérjük s a súlykülönbségből megtudjuk a keletkezett CO_2 és H_2O mennyiségét.

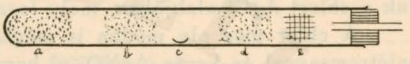
Ha a megvizsgálandó anyagban S is van, úgy az elégetésnél SO_2 képződik, mely szintén a KOH-os üvegben marad vissza; ennélfogva a C-ra nézve hamis eredményeket kapunk. Ilyenkor a megvizsgálandó anyagot $PbCrO_4$-al keverjük össze, mire az izzításnál $PbSO_4$ képződik, amely a hő hatása alatt nem változik, tehát a kén ily módon jól leköthető. Ha nem akarunk $PbCrO_4$-ot használni, akkor a keletkezett SO_2 még oly módon is távol tartható, hogy a *b* rész és a cső vége közé PbO_2 réteget helyezünk el; ezáltal a keresztülmenő SO_2 teljesen oxydálódik és $PbSO_4$ képződik. Az égetés alatt a PbO_2 réteget lassan kell melegíteni. Ha a megvizsgálandó anyagban még N is van jelen, akkor az égetőcsőben *b*-nél vörösréztekercset helyezünk el és azt izzítjuk. Az égetésnél tudniillik a nitrogenből nitrogenoxydok keletkeznek, amelyek az izzó réztekercs által reducáltatnak és így szabad nitrogen távozik el.

A nitrogen meghatározása.

Volumetrikus meghatározás. Az N gázalakban volumetrikusan ugyanolyan berendezéssel határozható meg, mint ahogy azt az előbb leirtuk. Ebben az esetben azonban a csövön keresztül először CO_2-t vezetünk, hogy a levegőt az égetőcsőből kihajtsuk. A CO_2-t addig vezetjük

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

az égetőcsövön keresztül, míg a hozzákapcsolt KOH-al telt cilinderben légbuborékok már nem mutatkoznak, ami annak a jele, hogy az égetőcsőben már nincs levegő. Most az égetőcsövet egy graduált üvegcsővel kötjük össze, mely $^1/_3$ részben KOH-al, $^2/_3$ részben pedig higannyal van megtöltve. Ha az égetőcsőben már nincs levegő, a megvizsgálandó anyagot elégetjük és a keletkezett N gázt a calibrált csőbe vezetjük. Az égetőcső végén lévő izzó rézspirális a netalán keletkezett nitrogenoxydokát nitrogenné redukálja, a keletkezett CO_2-t pedig a higany felett lévő KOH nyeli el. Így ezután a calibrált csőben már csak a N gáz foglal helyet. Az égetés után ismét CO_2 gázt vezetünk az égetőcsövön keresztül, hogy ezáltal az összes bennrekedt nitrogent kihajtsuk. Ily módon a megvizsgált anyag összes nitrogenjét gáz alakjában kapjuk meg a calibrált csőben. Most leolvassuk a hőmérsékletet és a légnyomást, a nitrogen volumenjét pedig átszámítjuk 760 mm. nyomásra és 0° C hőmérsékletre. Legyen a leolvasott hőmérséklet t, a leolvasott barometer állás b, a leolvasott volumen t, hőmérsékletnél v, akkor a 760 mmre és 0° C-ra átszámított volumen:



11. ábra.

$$v_0 = \frac{v\,(b—f)}{760\,(1 + 0{\cdot}00367\,t)}$$

ahol f a levegőben előforduló vízgőz feszültsége. Tudjuk, hogy 1 cm. 0° C-os argonmentes N súlya 0·0012505 gr; akkor a kapott N súlya egyenlő:

$$v_0\ 0{\cdot}0012505 = \frac{v\,(b—f)\,0{\cdot}0012505}{760\,(1 + 0{\cdot}00367\,t)}\ \text{gr}$$

A nitrogent még a következő módon is meg lehet határozni: Egy — csak egy oldalán nyitott — égetőcső (11. ábra) legvégébe (a) először egy réteg tiszta $MgCO_3$-ot, b-nél pedig rézoxyd szemeket teszünk. Most behelyezzük c-nél a megvizsgálandó és rézoxyddal kevert anyagot, majd d-nél egy 40—50 cm hosszú réteg durva rézoxydot, $é$-nél pedig egy rézdrót spirálist helyezünk el. Az égetőcsövet ép úgy, mint az előbbi eljárásnál, egy calibrált csővel kötjük össze. A hevítést először a-nál kezdjük és amikor a képződött CO_2 kihajtotta a levegőt, a megvizsgálandó anyagot elégetjük. Az anyag elégetése után újból hevítjük a $MgCO_3$ réteget, mire az újból képződő CO_2 a nitrogent teljesen kihajtja az égetőcsőből.

A nitrogen meghatározása Kjeldahl szerint.

Ennél az eljárásnál az organikus anyagokhoz hevítés közben concentrált H_2SO_4-et és katalyzatorképen egy csepp higanyt adunk; ezáltal a kapcsolt nitrogen ammoniává alakul át. (Ezt az átalakítást kénsav és $KMnO_4$ segítségével is végrehajthatjuk.) Ha a nitrogen ammoniává alakult át, akkor KOH vagy NaOH segítségével az így képződött ammoniát ledestilláljuk és ismert erősségű kénsavba fogjuk fel, ahol ammoniumsulfat képződik. A megmaradt kénsav mennyiségéből meghatározzuk az ammonia mennyiségét.

Vannak azonban olyan organikus vegyületek is, amelyeknél az itt közölt eljárásokkal a N-t nem lehet teljesen ammoniává átalakítani; ilyenek pl. a nitro, nitrozo és diazo vegyületek. Ezek elemzésére a Jodlbauer-féle

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

eljárást használjuk, mely abból áll, hogy az anyagot phenolkénsavval hozzuk össze. A phenolkénsav úgy készül, hogy 50 gr phenolt 100 cm concentrált kénsavban feloldunk. Ha az anyagot phenolkénsavval főzzük, a phenol nitrálódik és ha mármost lassan cinkport adunk hozzá, úgy a NO_2 csoport NH_2 csoporttá alakul át, mert hydrogen fejlődik, amely reductiót idéz elő. Itt is azután NaOH segítségével destilláljuk át az ammoniát. Ha higanyt alkalmazunk katalyzatornak, a natronlúg mellé K_2S-ot adunk, hogy a higany mint sulfid kiváljon.

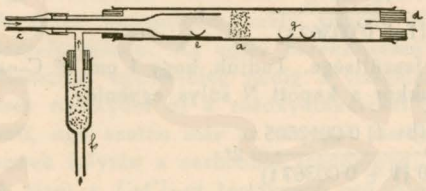
A halogenek meghatározása.

A vizsgálandó anyagot eprouvettában CaO-dal hevítjük, miáltal $CaCl_2$ képződik, mely vízzel kioldható. Az oldatból $AgNO_3$ segítségével leválasztjuk a chlort AgCl alakjában, mely leszűrhető és megmérhető.

A chlor még oly módon is meghatározható, hogy az anyagot füstölgő salétromsavval és kevés $AgNO_3$-al bombacsövekben hosszabb ideig hevítjük.

Elemi analyzis Dennstedt szerint.

Dennstedt egyszerűsített módszerének elve a következő: Egy közönséges égetőcsőbe (12. ábra) belenyúlik egy másik cső, mely *c*-nél kapilláréjával egy oxygen tartánnyal van összeköttetésben; *f*-nél szintén oxygen gáz vezethető be az égetőcsőbe. A cső közepén *a*-nál platinát vagy palladiumquarcot helyezünk el, vagy — ami még jobb — egy platina lemezből készült csillagot.



12. ábra.

Ezek a platina anyagok mint contakt anyagok működnek. A megvizsgálandó anyag *c*-hez kerül, *g*-nél pedig abban az esetben, hogyha az anyagban N, S, Cl vagy Br van jelen, porcellán hajócskákban PbO_2-t helyezünk el. A nitrogenoxydok a PbO_2 által reducálódnak, az SO_2, Cl és Br pedig felfogatnak. A platinát vagy a palladiumquarcot oxygen keresztülvezetése mellett izzítjuk, miáltal az *e*-nél elhelyezett anyag lassú égéssel elég. Ha nehezen égő anyaggal van dolgunk, a hajócska táján a csövet külön kis lánggal (*h*) melegítjük. A *g*-nél elhelyezett ólomoxydos csónakok szintén melegíttetnek. A *d*-nél eltávozó CO_2-t és a vizet natronmésszel, illetőleg $CaCl_2$-al töltött csőben fogjuk fel.

Az oxygen meghatározása.

Ha valamely anyag mennyiségi analyzisének százalék szerinti eredményeit összegezve, azok összeadásából 100% jön ki, akkor oxygen nincs a vegyületben. Ha azonban a kapott százalékok összege 100-nál kevesebb és más elem a vegyületben nem fordul elő, akkor a hiányzó mennyiség az oxygenre esik. Az oxygent tehát az analyzisnél közvetett úton határozzuk meg.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Organikus vegyületek empirikus képletének meghatározása.

A mennyiségi analyzis adatai segítségével meghatározható valamely vegyület tapasztalati vagy empirikus képlete.

Lássuk ezt az eljárást egy egyszerű példában.

Tegyük fel, hogy az elemzett anyag C-ból, H-ból és O-ból állott. Ebből az anyagból az égetőcsőben 0·3 gr-t égettünk el. A $CaCl_2$-os cső 0·35147 gr vizet, a káliapparátus pedig 0·58083 gr CO_2-t adott. Most az anyag százalékos összetételét a következő módon határozzuk meg. Ha 18·02 gr vízben 2·02 gr hydrogen van, akkor 0·35147 gr-ban x hydrogen van. (18·02 : 2·02 = 0·3547 : x).

$$x = \frac{2{\cdot}02 \times 0{\cdot}35147}{18{\cdot}02} = 0{\cdot}0394 \text{ gr hydrogen.}$$

Ha tehát 0·3 gr anyagban 0·0394 gr hydrogen van, akkor 100 súlyrészben van x (0·3 : 0·0394 = 100 : x).

$$x = \frac{0{\cdot}0394 \times 100}{0{\cdot}3} = 13{\cdot}13\% \text{ hydrogen.}$$

A carbon százalékát hasonló módon határozzuk meg. Ha egy molekula CO_2-ben, amelynek 44 a molekula súlya, 12 súlyrész carbon van, akkor 0·58083 gr anyagban x (44 : 12 = 0·58083 : x).

$$x = \frac{12 \times 0{\cdot}58083}{44} = 0{\cdot}1584 \text{ gr carbon.}$$

Ha tehát 0·3 gr anyagban 0·1584 gr carbon van, akkor 100-ban x; (0·3 : 0·1584 = 100 : x).

$$x = \frac{0{\cdot}1584 \times 100.}{0{\cdot}3} = 52{\cdot}8\%$$

Ha a hydrogen és carbon százalékát összeadjuk és kivonjuk 100-ból, akkor megkapjuk az oxygen százalékát.

52·80	100·00
13·13	— 65·93
65·93	34·07 % oxygen.

Az anyag tehát az analyzis alapján: 52·8% carbonból
34·07% oxygenből
13·13% hydrogenből áll.

Most, hogy már ismerjük az anyag százalékos összetételét, meghatározzuk az empirikus képletet is. A százalékokat először elosztjuk az atomsúlyokkal

52·8 : 12 = 4·4
13·13 : 1·008 = 13·02
34·07 : 16 = 2·13

és a kapott három számot elosztjuk a legkisebb számmal, tehát 2·13-al:

4·4 : 2·13 = 2·06 carbon
13·02 : 2·13 = 6 hydrogen
2·13 : 2·13 = 1 oxygen.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Az így nyert értékek adják meg a vegyületben lévő elemek atomszámát. És így ebben az esetben a vegyület empirikus képlete C_2H_6O.

Azonban mindjárt láthatjuk, hogy úgy a C_2H_6O, mint a $(C_2H_6O)_2$ összetételű vegyület ugyanolyan százalékos összetétellel bír, tehát a quantitatív analyzis segítségével kiszámított empirikus képlet nem elegendő ahhoz, hogy ez esetben a vegyület azonosságát vagy különbözőségét megállapíthassuk.

A C_2H_6O és $(C_2H_6O)_2$ összetételű vegyületek között a különbséget a két vegyület molekulasúlya segítségével határozzuk meg. Tudniillik a C_2H_6O vegyületnek molekulasúlya 46, a $(C_2H_6O)_2$-é ellenben 92. Abban az esetben azonban, ha a két molekulasúly egyenlő is, a vegyület azonossága még mindig függ a struktur (szerkezeti) képlettől és az esetleges isomer viszonyoktól. Ezeknek a meghatározásáról azonban majd a továbbiakban lesz szó.

Az előbbi példa mutatja, hogy a quantitatív analyzis csak az empirikus képletet adja, anélkül, hogy a molekulasúly nagyságáról fölvilágosítást nyújtana. Ezért a molekulasúly meghatározására külön eljárásokat alkalmazunk.

Szerves vegyületek molekulasúlyának meghatározása.

Gőzsűrűség alapján.

Avogadro elméletéből ismeretes, hogy az ugyanolyan hőmérsékletű és ugyanolyan nyomás alatt álló különböző gázok egyenlő térfogataiban a molekulák száma egyenlő. Ebből következik, hogy egyenlő térfogatú gázok súlyai úgy viszonylanak egymáshoz, mint azok molekulasúlyai. Nevezzük két egyenlő térfogatú gáz súlyát a-nak és a_1-nek, a gázok molekulasúlyait pedig m-nek és m_1-nek, akkor a fentiekből következik, hogy

$$a : a_1 = m : m_1$$

Ha valamely gáz molekulasúlyát ismerjük, akkor az itt adott arányból bármely más gáz molekulasúlyát is kiszámíthatjuk. Az összes gázok molekulasúlyát az oxygen molekulasúlyára vonatkoztatjuk. Az oxygen molekulasúlyát célszerűségi okokból 32·000-nak választották. Tudjuk, hogy egy liter O_2 gáz súlya 760 mm higanynyomás mellett és 0° C hőmérsékleten $\frac{32}{22{\cdot}41}$ gr és így a közölt aránylat segítségével bármely más gáz molekulasúlya is meghatározható.

Alkalmazzuk az előbb mondottakat a CO_2 molekulasúlyának a meghatározására.

Egy liter CO_2 gáz súlya 760 mm és 0° C mellett legyen a, egy liter oxygen gáz súlya pedig ugyanolyan körülmények között a_1, akkor $a : a_1 = m : 32$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

$$\text{és } m = 32 \frac{a}{a_1}$$

$\frac{a}{a_1}$ nem egyéb, mint a CO_2 gáznak a sűrűsége oxygenre vonatkoztatva. A gázok molekulasúlyát tehát úgy kapjuk, hogy oxygenre vonatkoztatott sűrűségüket megszorozzuk az oxygen molekulasúlyával.

Ha valamely folyékony vagy szilárd testnek akarjuk a molekulasúlyát meghatározni, akkor — feltéve, hogy bomlás nélkül gőzzé alakítható — elpárologtatjuk annak bizonyos mennyiségét, majd gőztérfogatának megállapítása után, utóbbit 760 mm nyomásra és 0° C-ra számítjuk át. Az elpárologtatott anyag súlyát elosztjuk a gőz volumenjével s így megkapjuk a gőz volumenegységének súlyát. Mivel az O_2 gáz volumenegységének a súlya ismeretes, kiszámítható a molekulasúly is.

Az előbbiből tudjuk, hogy a gázok molekulasúlya egyenlő a gáz oxygenre vonatkoztatott sűrűségének 32-szeresével. Elgázosítható testeknél tehát a molekulasúly meghatározása abban áll, hogy az anyag gőzsűrűségét állapítjuk meg. Ez többféle eljárással történik, itt csak a Dumas és Viktor Meyer-féle eljárást tárgyaljuk.*)

A Dumas-féle gőzsűrűség meghatározása. A gőzsűrűség meghatározása Dumas-féle eljárással hasonlóan történik, mint a folyadék sűrűségének meghatározása: piknometer segítségével. Egy körülbelül 250 cm^3 térfogatú és vékony csővel ellátott üveglombikot gondosan megtörülünk és pontosan lemérünk. Az anyagot, amelynek gőzsűrűségét meg akarjuk határozni, a vékony csövön keresztül az üveglombikba hozzuk. Az üveglombikot olyan folyadékba helyezzük, melynek forrpontja legalább 20 C fokkal magasabb a vizsgálat alatt lévő anyag forráspontjánál.

A lombikot az alulról melegített folyadékba merítjük, erre az anyag gőzzé alakul át és kihajtja a levegőt. Amint a folyadék teljesen elpárolgott és a lombikból már nem lehet gőzkiáramlást észlelni, a lombiknak a folyadékból kiálló vékony csövét leforrasztjuk, majd az egész lombikot kiemeljük a fürdőből. Egyidejűleg leolvassuk a folyadék hőmérsékletét és a barometrikus nyomást, majd a lombikot tüzetesen megtörölgetjük s a súlyát újból meghatározzuk. Ebből az értékből kivonva az előbbi mérés értékét, megkapjuk a lombikban levő anyag súlyát. Most a lombik vékony csövét vízbe mártjuk és a víz alatt letörjük, miáltal a lombik megtelik vízzel. Azután újból lemérjük a lombik súlyát; így a lombik és a víz súlyát együttesen kapjuk meg. Ha ebből kivonjuk az első mérés eredményét, megkap-

*) A gyakorlatban a gőzök sűrűségét célszerűségi okokból leginkább a levegőre vonatkoztatva szokás meghatározni, mely esetben

$$m = 28{\cdot}98 \frac{a}{a_1}$$

ahol 28·98 nem egyéb, mint 760 mm nyomás és 0° C mellett a grammmolekula térfogata szorozva, 1 liter 760 nyomás és 0° C melletti levegő súlyával:

$$22{\cdot}412 \times 1{\cdot}2932 = 28{\cdot}98$$

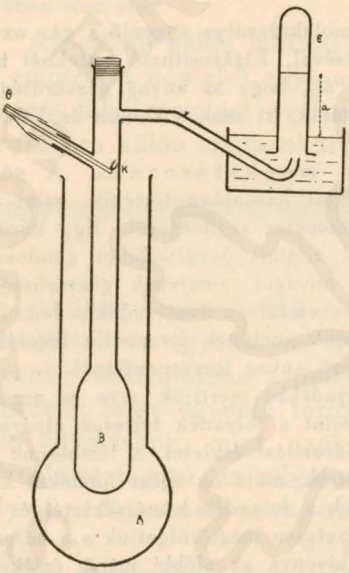
$\frac{a}{a_1}$ pedig a kérdéses molekulasúlyú gáz sűrűsége a levegőre vonatkoztatva.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

juk a víz súlyát és ezáltal a lombik köbtartalmát is. Ha már most a lombikot kitöltő gőz volumenjét 760 mm-re és 0 C fokra redukáljuk, megkapjuk az elgőzölt anyag normál volumenjét. Ha a lombikban lévő anyag súlyát elosztjuk a gőz normál volumenjével, nyerjük a térfogategység súlyát, ezt elosztva az oxygengáz térfogategységnyi súlyával, megkapjuk a gőznek oxygenre vonatkoztatott sűrűségét; ezt már most csak 32-vel kell megszorozni, hogy az anyag molekulasúlyát nyerjük.

A gőzsűrűség meghatározása Viktor Meyer szerint. A Viktor Meyer-féle gőzsűrűség meghatározásánál az az elv, hogy az ismert súlyú anyag gőze által kiszorított levegő térfogatát állapítjuk meg megfelelő berendezésben.

Egy nagyobb üvegcilinderben (*A*) egy vékonyabb üvegcső (*B*) van elhelyezve (13. ábra), melynek alsó része körtealakúan kiszélesedik s amelyből *C*-nél egy üvegpálcika nyúlik ki. Ennek végén nyugszik *K*-nál a vizsgálati anyagot tartalmazó kis üvegtartály. A *B* edényből a kivezetés a *D* csövön keresztül történik. E *D* cső vége fölé, mely pneumatikus kádba merül, egy vízzel telt eudiometer *E* van állítva. *A*-ba olyan folyadékot öntünk, melynek forráspontja jóval magasabb, mint a *K*-nál elhelyezett, vizsgálat alatt lévő anyagé.



13. ábra.

A folyadékot *A* edényben először addig melegítjük, míg *D* cső végén többé buborékok nem mutatkoznak. Most a *C*-nél elhelyezett pálcika mozgatásával leejtjük a vizsgálandó anyagot magában foglaló *K*-nál lévő kis üvegtartányt. Az anyag leesik a *B*-be, ott elpárolog és egy bizonyos térfogatú levegőt szorít be *E*-be. Ha *E*-ben már nem látunk több buborékot felszállani, az eudiometer beosztásán leolvassuk a levegő térfogatát. Az *E*-ben lévő levegő térfogata egyenlő az elpárologtatott anyag gőzének térfogatával, a nyomása pedig egyenlő a leolvasott barometer állással, ha ebből levonjuk a higany mm-ekben kifejezett vízgőz tensiót és azonkívül $\frac{a}{13{\cdot}6}$ mm-t, ahol a a vízoszlop magassága, 13·6 pedig a higany fajsúlya. Legyen a leolvasott barometer állása b, a vízgőz tensiója c, a leolvasott levegő volumenje *E*-ben v_1, akkor *E*-ben a levegő nyomása $b_1 = b - e - \frac{a}{13{\cdot}6}$ a térfogata pedig 760 mm és 0° C mellett

$$v_0 = \frac{b_1 \; v_1}{760 \; (1 + \alpha \; t)}$$

ahol t az *E*-ben lévő levegő hőmérséklete a leolvasás pillanatában.

Ha a beledobott anyag súlya g, akkor az anyag volumenegységének a súlya

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

$$\frac{g}{\frac{b_1 v_1}{760\ (1 + \alpha\ t)}}$$

A molekulasúly meghatározása a fagypont csökkenéséből és a forráspont emelkedéséből.

Fagypontcsökkenésből (kryoskopikus eljárás). Ha 1000 gr vízben egy grammmolekulasúlynyi anyagot oldunk fel, akkor a víz fagyáspontja nem 0 C°, hanem —1·85 C°, feltéve, hogy az oldott anyag nem elektrolyt. Ha azonban 1000 gr vízben *a* gramm anyagot oldunk, akkor a következő arány állítható fel:

grammmolekulasúly: 1·85 = a : x, ahol *x* a fagypontcsökkenés és $x = \frac{1{\cdot}85\ a}{\text{grammmolekulasúly}}$

Ezt a csökkenést kisérletileg meg lehet állapítani és így a fentebbi egyenletből a molekulasúly is kiszámítható.

Azonban a gyakorlatban célszerűségi okokból inkább az úgynevezett molekuláris fagypontcsökkenés fogalmából indulunk ki. Ez alatt azt a fagypontcsökkenést értjük, mely akkor áll be, ha egy grammmolekulasúlynyi anyagot 100 gr oldószerben oldunk fel, vagy ha 100 gr oldószerben egy grammmolekulasúlynyi anyag nem oldódnék fel, úgy az a fagypontcsökkenés nevezendő molekuláris fagypontcsökkenésnek, mely beállana, ha egy grammmolekulasúlynyi anyag 100 gr oldószerben tényleg oldódnék.

Oldjunk fel 100 gr oldószerben *g* súlyú anyagot, melynek molekulasúlya *M*, akkor a feloldott molok száma $\frac{g}{M}$ és az oldat fagyáspontcsökkenése $\frac{g}{M}$. B, ahol *B* a molekuláris fagyáspontcsökkenés (víznél = 18·50). Azonban a *g* gr anyagot rendesen nem 100 gr oldószerben oldjuk, hanem egy bizonyos *A* mennyiségben s így a bekövetkező fagyáspontcsökkenés *C* a következő arányba állítható be:

$$\frac{g}{M} B : C = A : 100; \quad \text{ebből}$$

$$C = \frac{\frac{g}{M} B\ 100}{A}$$

$$\text{és} \quad M = \frac{g\ B\ 100}{C\ A}$$

A molekulasúly tehát úgy határozható meg, hogy *g* gr anyagot *A* mennyiségű oldószerben feloldunk és kisérletileg meghatározzuk a *C* fagyáspontcsökkenést. Miután *B*-t ismerjük, az értékeket az egyenletbe helyettesítjük.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A B értéke oldószerenkint más és más. Kiszámíthatjuk bármely oldószerre, ha egy ismert molekulasúlyú vegyülettel határozzuk meg a fagyáspontcsökkenést. Ez esetben B értéke a felső egyenletből nyerhető.

$$B = \frac{M\ C\ A}{100\ g}$$

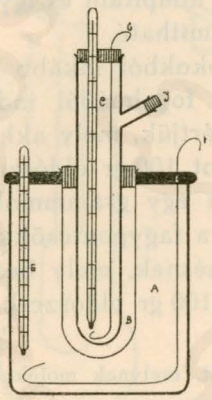
Want Hoff szerint a molekuláris fagyáspontcsökkenés még a

$$B = \frac{R\ T^2}{100\ W}$$

képlet segítségével is meghatározható. Ebben az egyenletben R a gázállandó, T az oldószer fagypontja az absolut hőmérsékleti skálán, W pedig annak olvadási hője.

Ha ismerjük valamely oldószernek molekuláris fagypontcsökkenését, úgy most már könnyen meghatározhatjuk különböző vegyületek molekulasúlyait is. A fagypont meghatározásához való berendezést a 14. ábra mutatja.

Egy nagyon jól záró edénybe, mely hőmérővel (E) és egy keverővel (A) van ellátva, egy B üvegedényt, ebbe pedig egy Beckmann hőmérővel és egy keverővel felszerelt kisebb edényt (C) teszünk. A C fagyasztó edénybe helyezzük a lemért oldószert, amelyet a G keverővel keverünk, hogy túllehülés ne következzen be. A C edény a B üvegedénybe kerül, hogy A és C között egy légréteg legyen s ily módon a lehülés, mely az A-ban lévő hideg keverékből indul ki, ne legyen igen gyors. A hűtő keverék jég és NaCl keverékéből áll.



14. ábra.

A fagypontcsökkenés meghatározása mármost oly módon történik, hogy a fagyasztó csőbe J-nél ismert súlyú oldószert öntünk be, ezt a nagy A edénybe helyezett hideg keverék segítségével megfagyasztjuk és a Beckmann hőmérőn leolvassuk a fagyáspont hőmérsékletét. Ennek megtörténte után J-nél ismert súlymennyiségben azt az anyagot öntjük be, amelynek meg akarjuk határozni a molekulasúlyát. Ez az anyag az oldószerben feloldódik s az oldatot a keverő alkalmazásával a hideg keverék segítségével újból megfagyasztjuk és a hőmérőn leolvassuk a fagypont hőmérsékletét. Az előbbi és az utóbbi leolvasás különbsége adja a fagypontcsökkenést. Az előbbiekben ismertetett képlet segítségével azután már kiszámítható a molekulasúly.

Oldószerül nemcsak vizet, hanem benzolt, ecetsavat és naphtalint is használhatunk. A benzol molekuláris fagyáspontcsökkenése 50·0 C°, az ecetsavé 39·0 C°, a naphtaliné 70·0 C°.

Forráspontemelkedésből (ebullioskopikus eljárás). A molekulasúly meghatározható még a forráspont emelésével is. Ha egy gramm molekulasúlyú anyagot (mely azonban nem elektrolyt!) feloldunk vízben, akkor a víz forráspontja nem 100, hanem 100·52 C°, az oldatban tehát forráspontemelkedés

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

áll be. Ha 100 gr oldószerben oldunk fel egy gramm molekulasúlyú anyagot, akkor megkapjuk a molekuláris forráspontemelkedést. Ez a víznél 5·2 C°, az alkoholnál 11·5 C°, az ecetsavnál 25·32 C°, a benzolnál 26·7 C°. A forráspont emelkedését is felhasználhatjuk a molekulasúly meghatározására. Ennél is ugyanaz a képlet használható, mint a fagypontcsökkenési eljárásnál. A molekulasúly itt is:

$$M = \frac{B' \; g \; 100}{C \; A}$$

ahol g a feloldott anyag súlya grammokban, B' a molekuláris forráspontemelkedés, A az oldószer súlya, C pedig az észlelt forráspontemelkedés.

Want Hoff szerint a $B' = \frac{R \; T^2}{100 \; W}$

egyenlet itt is alkalmazható; e képletben $R = 1{\cdot}985$, T a vízre nézve 373 és W a víz párolgási hője, azaz 538·7 caloria.

Organikus vegyületek szerkezetének meghatározása.

Amint a 14. oldalon tárgyaltakból láttuk, valamely organikus vegyület analyziséből kapott százalékos összetétel alapján meghatározható az illető vegyület empirikus képlete. Ez a képlet azonban még nem mond sokat, mert a legkülönbözőbb physikai és chemiai tulajdonságokkal bíró vegyületek empirikus képlete is teljesen azonos lehet. Hogy a vegyület hovatartozását meghatározhassuk, ismernünk kell annak szerkezeti összetételét (constitutióját), ez pedig a molekula belsejében lévő atomcsoportok elhelyezkedésétől függ.

A vegyületek szerkezeti viszonyait vagy synthetikus, vagy analytikai úton deríthetjük fel.

A synthetikus eljárás abban áll, hogy az ismeretlen szerkezetű vegyületeket már ismert összetételű vegyületekből állítjuk elő és ebből, valamint az alkalmazott előállítási módokból következtetünk a vegyület szerkezetére.

Lássuk ezt az eljárást egy példában alkalmazva, ha pl. a methylalkohol szerkezeti képletét akarjuk meghatározni. A methylalkohol empirikus képlete: CH_4O. Ennek a szerkezetét synthetikus úton a következőképen határozzuk meg: A methangázból (CH_4) chlor segítségével CH_3Cl összetételű vegyületet nyerünk, amely azonban csak úgy keletkezhetik, ha a methanban egy hydrogen atomot chlorral helyettesítünk és így CH_4 helyett CH_3Cl-t

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

kapunk. A vegyület neve methylchlorid. Ha ezt kálilúggal kezeljük, CH_4O keletkezik, márpedig ez nem képződhetett máskép, minthogy a KOH hydroxyl (OH) gyöke a chlor helyébe lépett be:

$$CH_3Cl + KOH = KCl + CH_3—OH$$

A methylalkohol (CH_4O) szerkezeti képlete tehát nem lehet más, mint $CH_3(OH)$.

Az analytikai eljárás abból áll, hogy az ismeretlen összetételű vegyületeket egyszerűbb vegyületekre bonjuk és ezekből következtetünk a szerkezetre.

Lássuk ezt az eljárást az aethylaetherre, mint példára vonatkoztatva. Az aethylaether empirikus összetétele $C_4H_{10}O$, mely vízzel, sav jelenlétében főzve, a

$$C_4H_{10}O + H_2O = 2C_2H_6O$$

reactiót adja, vagyis két C_2H_6O összetételű molekula keletkezett. A C_2H_6O pedig nem egyéb, mint az aethylalkohol, mert fémes natriummal aethylalkoholat képződése mellett hydrogent fejleszt. A $C_4H_{10}O$ nem tartalmazhat (OH) gyököt, mert fémes natriummal nem reagál és ezért benne az összes hydrogen atomok közvetlenül a carbon atomokhoz kapcsolódnak. Az aethylaetherben tehát két C_2H_5 csoport kapcsolódik valamiképen az oxygenhez. Hogy valóban két C_2H_5 gyök van az aethylaetherben, ezt avval bizonyíthatjuk, hogy az aethylaether jódhydrogennel két molekula C_2H_5J (aethyljodid) képződése mellett vizet választ le

$$C_4H_{10}O + 2HJ = H_2O + 2C_2H_5J$$

egyenlet szerint.

Az aethylaether szerkezete tehát nem lehet más, mint: $C_2H_5—O—C_2H_5$.

Az isomeria.

Vannak olyan vegyületek, amelyek azonos százalékos összetétellel, egyenlő molekulasúllyal és egyenlő empirikus képlettel bírnak, de chemiai és physikai tulajdonságaik egymástól mégis eltérnek. Ilyen vegyületek például a methylaether és az aethylalkohol; mindkettő C_2H_6O empirikus képlettel bír. Ilyen továbbá a normál propyl- és a sekundaer alkohol, amelyek C_3H_8O tapasztalati képlettel fejezhetők ki. A normális propylalkohol azonban 97·4 C°-nál, a sekundaer pedig 82·0 C°nál forr. Az első oxydálva először propylaldehydet, azután további oxydatióra propionsavat ad, a második oxydatiós terméke viszont az aceton. Az ilyen vegyületeket, melyek azonos százalékos összetétellel bírnak, de physikai és chemiai tulajdonságaik egymástól eltérnek, *isomer vegyületeknek*, a jelenséget pedig *isomeriának* nevezzük. Ezt a jelenséget csak úgy érthetjük meg, ha feltételezzük, hogy az ilyen vegyületekben a molekulák belsejében az atomok és gyökök különbözőképen helyezkednek el és ezért nem

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

elég a vegyületek empirikus összetételét ismerni, hanem szükségünk van azok szerkezeti képletére is.

Ha két isomer vegyület abban különbözik egymástól, hogy az egyiknek a molekulasúlya két- vagy többszörösét teszi ki a másikénak, akkor ezt a jelenséget *polymeriának* nevezzük.

Ilyen vegyületek: a formalaldehyd (CH_2O) és a trioxymethylen $[(CH_2O)_3]$. továbbá az acetaldehyd (C_2H_4O) és a paraldehyd $[(C_2H_4O)_3]$, nemkülönben az acetylen (C_2H_2) és a benzol (C_6H_6).

Polymer vegyületek bizonyos más értelemben a formaldehyd (CH_2O), az ecetsav ($C_2H_4O_2$), a tejsav ($C_3H_6O_3$) és a szőllőcukor ($C_6H_{12}O_6$) is.

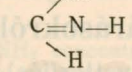
Meg kell említenem még a *metameria* jelenségét is. Metamerek azok a vegyületek, amelyek ugyanolyan százalékos összetétellel, ugyanolyan empirikus képlettel, ugyanolyan molekulasúllyal bírnak, azonban bennük polyvalens atomok homolog gyökökhöz kapcsolódnak.

Ilyen metamer vegyület az aethylalkohol ($C_2H_5—O—H$) és a methylaether ($CH_3—O—CH_3$), vagy az aethylamin ($C_2H_5—NH_2$) és a dimethylamin $[(CH_3)_2=N—H]$ stb.

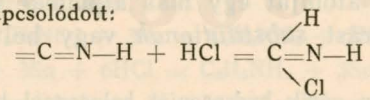
Vannak ismert szerkezetű vegyületek, amelyekből, ha új vegyületeket állítunk elő, azt vesszük észre, hogy a keletkezett vegyületek kétfélék, vagyis a kiinduló vegyület kétféle szerkezettel kell, hogy birjon. Az ilyen vegyületeket *tautomer vegyületeknek*, a jelenséget pedig *tautomeriának* nevezzük. A kiinduló vegyület rendesen csak az egyik szerkezeti alakban állítható elő, azonban már ismeretesek olyan alapvegyületek, amelyek mind a két tautomer alakban is előfordulnak; ezek a *desmotrop vegyületek*.

Lássuk a tautomeriát egy példára alkalmazva.

A cyanhydrogen a hangyasavból és a chloroformból leszármaztatva: H—C≡N összetétellel bír, vagyis a carbon 3 értékűséggel kapcsolódik a nitrogenhez, az egy fennmaradó szabad értékűséget pedig egy H atom köti le. A cyanhydrogen sója a KCN, amelyben a carbon és nitrogen közötti viszony olyan, mint a fent említett HCN-ben. A HCN azonban sósavval formimidchloridot képez:



ami csak úgy magyarázható meg, hogy a sósav egy =C=N—H strukturájú cyanhydrogenhez kapcsolódott:



A cyanhydrogennek tautomer alakja tehát =C=N—H.

A tautomeria szépen megfigyelhető olyan vegyületeknél, amelyek a CO—CH_2—CO csoportot tartalmazzák, mert sokszor úgy viselkednek, mintha bennük —C=CH—CO csoport fog-
OH

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

lalna helyet. A két tautomer alak együtt is előfordulhat és a két alak, különösen a labilis alak stabilissá alakul át mindaddig, míg végre a két alak egyensúlyba nem jön. Így az acetecetester 90% stabilis vagy úgynevezett *keto* alakból áll

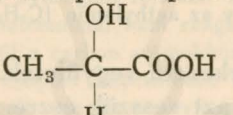
$$(CH_3CO—CH_2—CO—O—C_2H_5)$$

és csak 10%-ban a labilis, úgynevezett *enol* alakból

$$(CH_3—C(OH)=CH—CO—O—C_2H_5).$$

A kettőt —78 C°-nál el lehet választani, mert e hőmérsékletnél a keto alak szilárd, az enol alak pedig folyékony. Újabb vizsgálatok azt mutatják, hogy magasabb hőmérsékletnél a közönséges üveg a keto alakra erős enolizáló hatással bír; ezen megfigyelésnek a keto és enol alak fractionálásánál hasznát is veszik.

Vannak vegyületek, pl. a tejsav, amelynél egy carbon atomhoz négy különböző atomcsoport kapcsolódik.



tejsav

Ezeket a vegyületeket az jellemzi, hogy a poláros fényt jobbra vagy balra forgatják. Ilyen vegyületeknél fel kell tételezni azt, hogy a gyökök és atomok a térben más- és másképhelyezkednek el. Ezt a jelenséget *geometriai-* vagy *térizomeriá*nak nevezzük. Ennek egy különös faját észleljük a kettősen kapcsolt carbonatomoknál, azonban optikai jelenség nélkül. A két jelenségről az assymetrikus carbonatomok elméletének tárgyalásánál lesz kimerítően szó, de a telítetlen savakról szóló részben is visszatérünk majd még reája.

Az organikus vegyületek synthesisénél alkalmazott eljárásokról.

A substitutio (helyettesítés). Ha valamely organikus vegyületnek egyik atomját egy más atommal vagy gyökkel kicseréljük, az eljárást *substitutionak* vagy helyettesítésnek nevezzük.

Ha pl. a methan egyik hydrogenjét halogennel helyettesítjük, akkor egy *monomethanhalogen* (CH_3Cl, CH_3Br, CH_3J stb.); 2, 3 és 4 hydrogen atom helyettesítése esetén pedig *di-, tri-, tetra-methan halogen* keletkezik (CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4 stb.). Némely elemet és csoportot könnyen, másokat pedig nehezen és csak kerülő úton hozhatunk be egyes vegyületekbe. Ha pl. Cl-t vagy Br-ot methannal hozunk össze, methanhalogenek keletkeznek (CH_3Cl,

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

CH_3Br); a jód ellenben már ilyen módon nem, hanem csak kerülő úton vihető be a carbonhydrogenbe. Így az aethyljodidot nem állítják elő aethanból (C_2H_6), hanem aethylalkoholból (C_2H_5OH) és phosphortrijodidból (PJ_3)

$$3C_2H_5OH + PJ_3 = 3C_2H_5J + H_3PO_3$$

egyenlet szerint.

Itt tehát az OH gyököt J atommal helyettesítvén, közvetett úton jártunk el, mert nem a C_2H_6-t használtuk kiinduló vegyületül. Miután a methan és chlorgáz keverésénél nemcsak CH_3Cl, hanem CH_2Cl_2, $CHCl_3$ és CCl_4 is keletkezik s ezek nehezen választhatók el egymástól, azért ezt az eljárást nem is használják. Ha azonban folyékony halmazállapotú magasabb carbonhydrogenekbe egy Cl atomot akarunk behozni, akkor ezen folyadékokat előbb forrásba hozzuk és a forró gőzökre vezetjük a halogent; ez esetben csak egy halogen atom lép a vegyületbe.

Oxydatio. Ha valamely organikus vegyületből hydrogent vonunk el, vagy pedig oxygent vezetünk bele, oxydatiót végeztünk. Ennek typikus példája az aethylalkohol átalakítása acetaldehyddá és ecetsavvá.

$$CH_3—CH_2—OH + O = H_2O + CH_3—\overset{H}{\overset{/}{C}}=O$$

acetaldehyd

$$CH_3—\overset{H}{\overset{/}{C}}=O + O = CH_3—\overset{OH}{\overset{/}{C}}=O$$

acetaldehyd — ecetsav

Ebben az esetben az oxydatiót úgy végezzük, hogy az aethylalkohol és concentrált kénsav keverékét felforraljuk és a forró oldatba kénsav és $Na_2Cr_2O_7$ keverékét csepegtetjük. Az oxydáló oxygen a $Na_2Cr_2O_7$-ből válik le.

$$Na_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = O_3 + Cr_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 4H_2O$$

Mint oxydáló anyag szerepelhet még a levegő oxygenje, az ozon, a $KMnO_4$ és a halogenek, mely utóbbiak a vízből vonják el a hydrogent és a felszabaduló oxygen aztán hatásba lép.

A reductio. Ha valamely szerves vegyületet a benne lévő oxygentől részben vagy egészen megfosztunk, vagy pedig hydrogen atomokat vétetünk fel vele, úgy reductiós műveletet végezünk.

Ha a nitrobenzolt $C_6H_5NH_2$ concentrált sósavval és ónnal kezeljük, a nitrobenzol anilinná $C_6H_5NH_2$ alakul át. A reductiót itt a sósavból és az ónból képződött hydrogen végzi.

$$C_6H_5NO_2 + 3H_2 = C_6H_5NH_2 + 2H_2O$$

$$C_6H_5NO_2 + 3Sn + 6HCl = C_6H_5NH_2 + 3SnCl_2 + 2H_2O$$

Ha hydrogengázzal keverve benzolgőzöket finom nikkelporon keresztül vezetünk, a benzol a nikkelpor katalytikai hatása folytán hydrogen atomokat vesz fel és hexamethylenné alakul át.

$$C_6H_6 + 3H_2 = C_6H_{12}$$

hexamethylen.

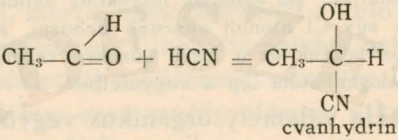
Ez a reactio példa a H felvételére.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A reductiót különböző anyagokkal végezhetjük; ilyenek a hydrogenen kívül a ferro- és a stanno sók, az SH_2, SO_2 és HJ. A fémek és savakból keletkező in statu nascendi hydrogen különösen erős reducáló szer.

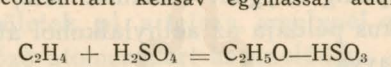
Az additio. Ha két organikus vegyület egymásra úgy hat, hogy a keletkezett új vegyület a kettőnek összes alkatrészeit magában foglalja, úgy a vegyület additio révén jött létre.

Ha az acetaldehydet cyanhydrogennel hozunk össze, akkor a HCN az acetaldehydbe lép be és a synthezisben fontos szerepet játszó cyanhydrin keletkezik.



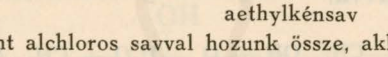
cyanhydrin

Aethylen és concentrált kénsav egymással additióval egyesíthetők aethylkénsavvá:



aethylkénsav

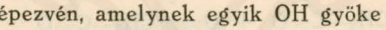
Ha az aethylent alchloros savval hozunk össze, akkor az alchloros sav az aethylenbe lép be.



egy olyan glykolt képezvén, amelynek egyik OH gyöke chlorral van helyettesítve.

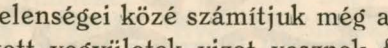
Az additio jelenségei közé számítjuk még azokat az eseteket is, amikor összetett vegyületek vizet vesznek fel és egyszerűbb alkotórészekre bomlanak.

Ha nádcukrot ($C_{12}H_{22}O_{11}$) híg savakkal főzünk, úgy az vizet vesz fel és két molekula — egyenként hat carbon atomot tartalmazó — cukorra bomlik.



Ez a reactio *hydrolyzis* elnevezés alatt ismeretes.

Ha ecetestert vízzel főzünk, úgy az vizet vesz fel s belőle ecetsav és aethylalkohol keletkezik.

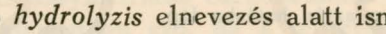


ecetester — ecetsav — aethylalkohol

Ez a reactio is additiós reactio.

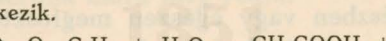
A subtractio. Ha valamely organikus anyagból vízelvonószer segítségével vizet vonunk el, új vegyület keletkezik. Ezt a jelenséget substractionak nevezzük.

Ha aethylalkoholból concentrált kénsav segítségével vizet veszünk el, akkor aethylen képződik.



aethylalkohol — aethylkénsav

Azonban először aethylkénsav keletkezik, amely melegítve kénsavra és aethylenre bomlik:



© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Substractiós jelenség még az is, ha glycerinből $KHSO_4$ segítségével aldehydet képezünk:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} - 2H_2O = CH_2{=}CH{-}C{=}O \quad (H)$$

glycerin — acroleinaldehyd

Az organikus vegyületek synthezisénél sokszor találkozunk még a *condensatio* jelenségével is, amikor ugyanis 1 vagy 2 molekula víz kilépése mellett több molekula új vegyületté egyesül.

Így két molekula szőllőcukorból egy molekula víz kilépése mellett isomaltose keletkezik:

$$2C_6H_{12}O_6 - H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}$$

A condensatio más vegyület kilépése mellett is beállhat. Így acetylchloridból és aethylalkoholból sósav kilépése mellett aethylacetat keletkezik.

$$CH_3CO\overline{|Cl|} + C_2H_5O\overline{|H|} = HCl + C_2H_5{-}O{-}CH_3CO$$

aethylacetat.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

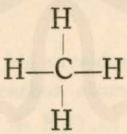
ELSŐ RÉSZ.

Alifás vagy zsirsorozati vegyületek.

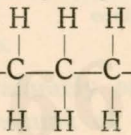
Amint a 3. oldalon már említve volt, az alifás vagy zsírsorozati vegyületek egyik nagy csoportját képezik a szerves vegyületeknek. Ezen vegyületeknek általában közös szerkezeti sajátságuk, hogy nyilt szénlánccal bírnak s emiatt az alifás vegyületek „nyiltláncú vegyületek" gyűjtő névvel is jelölhetők.

PARAFFINSORBELI SZÉNHYDROGENEK ($C_n H_{2n+2}$).

A paraffinsor első tagja a *methan*, melynek összetétele a mennyiségi vizsgálat eredménye szerint CH_4, tehát 1 carbon atomot tartalmaz, amelynek mind a 4 értékűsége hydrogen atommal kapcsolódik.



A paraffinsorozat második és harmadik tagja az *aethan* és *propan*, amelyek mennyiségi analyzise $C_2 H_6$, illetőleg $C_3 H_8$; mivel előbbinél a két carbon atom egymással egy értékűséggel kapcsolódik, a másik 3 értékűsége 3 hydrogen atomhoz kapcsolódik.

A propan structurája  s ebből láthatjuk,

hogy a három carbon atom láncszerűen van egymáshoz kötve, még pedig oly módon, hogy a középső carbon atom egy-egy értékűséggel köti le a két szélső carbon atomot.

Az aethan képlete $C_2 H_6$, a propané $C_3 H_8$, a buthané $C_4 H_{10}$ és így ezen szénvegyületek általános képlete: $C_n H_{2n+2}$. Mivel e vegyületsorban a carbon összes értékei le vannak kötve, ezen vegyületeket *telített vegyületeknek* és mivel csak carbonból és

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

hydrogenből állanak, *telitett carbonhydrogeneknek* nevezték el. A *paraffin* elnevezést e vegyületek onnan nyerték, mert chemiailag nehezen reagálnak más vegyületekkel és elemekkel.

Ha a paraffinsor negyedik tagját, a buthant (C_4H_{10}), vizsgáljuk, úgy azt látjuk, hogy kétféle alakban fordul elő és pedig mint normalbuthan és mint isobuthan; ezek egymástól eltérő tulajdonsággal bírnak. A normalbuthan 1 C°-nál, az isobuthan pedig —10 C°-nál forr. A normalbuthan structurája

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$, az isobuthané pedig $CH_3—CH<^{CH_3}_{CH_3}$

A paraffinsor negyedik tagjánál tehát már fellép az isomeria jelensége. A pentan (C_5H_{12}) már három isomer alakban ismeretes és pedig $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$; alakban, mint

normalpentan

$CH_3—CH_2—CH<^{CH_3}_{CH_3}$ és $^{CH_3}_{CH_3}>C<^{CH_3}_{CH_3}$

isopentan tetramethylmethan

A normális pentan 36·0 C°-nál, az isopentan 31·0 C°nál, a harmadik isomer alak, a tetramethylmethan, pedig 10·0 C°-nál forr.*)

A hexan már négy isomer alakban fordul elő. Látjuk tehát, hogy a carbon atomok számának növekedésével az isomeriák száma is növekszik, sőt elméletileg sokkal több isomeria létezik, mint amennyit gyakorlatilag előállítottak. A C_9H_{20} már 35, a $C_{13}H_{28}$ pedig 802 isomer alakban fordulhat elő.

Ha az isomer pentanokat vizsgáljuk, látjuk, hogy a carbon atomláncban változások fordulnak elő. A normális pentan normális lánccal bír, azaz a lánc nem ágazik el

($CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$);

ezzelszemben az isopentan lánca elágazik

$\left(^{CH_3}_{CH_3}>CH—CH_2—CH_3\right)$

A normális láncban a carbon atom legfeljebb két más carbon atomhoz van kötve, míg az elágazó láncnál egy olyan carbon atom foglal helyet, amely 3 carbon atomhoz kapcsolódik. A normális lánccal bíró vegyületeket *normál vegyületeknek*, az elágazó láncúakat pedig *isovegyületeknek* nevezték el. A tetramethylmethanban egy carbon atom 4 carbon atomhoz kapcsolódik; ilyen esetben *quartaer carbonról* beszélünk. Ebben az érte-

*) A tetramethylmethant olyan methannak képzelhetjük, amelynek mind a négy hydrogen atomja methyl gyökökkel van helyettesítve.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

lemben tehát az isopentánnál *tertiaer carbonról* beszélhetünk, mert három carbon atom egy carbon atommal van összekötve.

Ha az isomer pentanok forráspontját vizsgáljuk, azt látjuk, hogy a normális pentan forráspontja a legmagasabb és minél jobban ágazik el a lánc, annál alacsonyabb a forráspont; így van ez az összes isomer szénhydrogeneknél.

Paraffinek tulajdonságai. Homolog sorok.

Az alábbi táblázat a paraffinsor néhány tagjának a physikai tulajdonságait mutatja.

Képlet	Név	olvadáspont C°	Forráspont C°	Cseppfolyós állapotbeli fajsúly	
CH_4	Methan	—186	—161·4	—161·4° C-on	0·415
C_2H_6	Aethan	—172	—93·0	0 „ „	0·446
C_3H_8	Propan		—37·0	0 „ „	0·536
C_4H_{10}	Buthan	—135	1·0	0 „ „	0·600
C_9H_{20}	Nonan	—51	149·5	20 „ „	0·718
$C_{10}H_{22}$	Dekan	—31	173·0	20 „ „	0·730
$C_{11}H_{24}$	Undekan	—26	194·0	az olvadási pontnál	0·774

A sorokból látjuk, hogy *az egyes tagok az utánuk következőktől egy-egy* CH_2 *csoporttal különböznek.* Az ilyen sort *homolog sornak* nevezzük. Ilyen sorokat a telítetlen vegyületeknél is feltalálhatunk (olefinsorbeli szénhydrogenek, acetylensorbeli szénhydrogenek stb.). A homolog sor valamely tagja a következő tagtól chemiailag nem nagyon különbözik, ellenben a carbon számának növekedésével az egyes physikai tulajdonságok szabályosan változnak. A fenti homolog sor 4 első tagja gázalakú test; ezzel szemben az 5 tagtól egészen a 16 tagig folyékonyak, a 16 tag után pedig szilárdak a homolog sor tagjai. A carbon atomok számának emelkedésével emelkedik a forráspont; a methannál —161·4 C°, a buthannál pedig —1 C° a forráspont, épen így növekszik a fajsúly is. A nonan 0·718, a dekan 0·730 fajsúlyú. A homológ sorok egymást követő tagjainak forrási és olvadási hőmérséklete a carbon atomok számának emelkedésével csökken.

A paraffinsorbeli szénhydrogenek előfordulása. A C_nH_{2n+2} összetételű szénhydrogenek nagy mennyiségben fordulnak elő a petroleumban, mely többfajta carbonhydrogenből áll. A petroleum fiatalabb és idősebb geo-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

lógiai formációkban fordul elő; így pld. Baku vidékén, azután Pensylvániában, kisebb mennyiségben pedig Drohobycz vidékén Galiciában, továbbá Hannover vidékén Németországban, a lüneburgi Heideban és legújabban Magyarországon Egbellen (Nyitra megyében) tártak fel petroleumot. A legnagyobb még fel nem tárt petroleumtelepek azonban Mezopotámia és Perzsia határában terülnek el, Kermansah vidékén több mint 1000 km kiterjedésben. A Kaspi-tenger mellett Bakuban már a történeti idő előtt óriási petroleumeruptiók voltak, amelyek valószínűleg villámlás következtében lángra kaptak és innen származnak azok a tüzek, amelyeket az említett vidéken mint öröktüzeket emlegetnek. A petroleum keletkezéséről nagyon eltérőek a vélemények.

Mendelejev azt hirdette, hogy a petroleum tiszta ásványi vegyület, mely úgy képződött, hogy a föld belsejében lévő vascarbidokra nagy nyomás mellett víz hatott

$$Fe_3C_2 + 4H_2O = Fe_3O_4 + 2CH_4$$

vascarbid

egyenlet értelmében. Ezen elmélet szerint a carbonhydrogenek mellett még nagy vasérctelepek is képződnek. Az eddigi kutatások azonban a petroleumtelepek közelében lévő ilyen vasérctelepek jelenlétét nem bizonyították be s így ez az elmélet sem valószínű. A petroleum vascarbidból való képződése már azért sem lehetséges, mert a petroleumok optikailag actív vegyületek, tehát csak hasonló természetű vegyületekből képződhettek, márpedig a carbidok optikailag inactív vegyületek.

Egy másik nézet a petroleum képződését illetőleg az volt, hogy állati vagy növényi zsirok alakultak át nagy nyomás és hő mellett petroleummá. Ez a nézet Engler kisérletei nyomán alakult ki, aki halolaj destillatiójánál nyomás mellett petroleumszerű anyagot kapott. Hogy azonban növényekből keletkezne, az nagyon valószínűtlen, mert a petroleum és a nagy kőszéntelepek között semmi összefüggés nincsen, dacára annak, hogy az elmélet szerint a szénképződéshez igen búja vegetatio volt szükséges.

Egyes geológusok felfogása szerint a petroleum állati eredetű. Ezt az elméletet támogatja az a tény is, hogy egyes cápákból készült májolajok nem zsirokból, hanem carbonhydrogenekből állanak, már pedig a geológiai korok egynéhányában a tengerek faunájának nagy részét a cápák képezték.

Legvalószínűbb a petroleum eredetére vonatkozólag az a nézet, hogy a tengerek mikrofaunájából — főképen rákokból — képződött, a tengeri mikroflóra bevonásával.

A nyers petroleum sárgás színű folyadék, melynek fajsúlya 0·8—0·9 között változik. Fractionálásánál különböző fractiókat kapunk, amelyek ipari szempontból nagyfontosságúak.

A 40—150 C° között átmenő fractio képezi a naphtát, mely a petroleumaethert vagy gazolint, a benzint, a ligroint és a tisztító olajokat foglalja magában.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

150—300 C° között fractionálnak a világító olajok, amelyek között van a világító petroleum (kerosin).

A 300 C° felett fractionáló rész tartalmazza a nehéz olajokat és a petroleumgázt.

A naphta fractionálásánál 40—70 C° között a petroleumaether vagy gazolin destillál át, amely főleg a pentan és a hexan keverékéből áll. Igen jól oldja a zsirokat és gyantákat. 70—90 C° között a hexan, a heptan és kevés octan keverékéből álló benzin távozik el, mely a naphtának 80%-át képezi. Nagyon jó tisztítószer. A naphtából 90—120 C° között destillál át a ligroin, amely heptan és octan keveréke. Végül 120—150 C° között távoznak el a tisztító olajok, amelyek géptisztításra alkalmasak.

Ha a 150—300 C° között átdestilláló anyagokat fractionáljuk, úgy a tulajdonképeni világításhoz használt petroleumot kapjuk, amely C_9H_{20}—$C_{15}H_{32}$ carbonhydrogenekből áll. A világításra használt petroleumban azonban nem szabad alacsony forrású alkotó részeknek lenniök, mert robbanás következhetik be. Ha a petroleumlámpában jól fractionált petroleum ég és a lámpa felborul, a láng kialszik, ellenkező esetben tűz támad. A petroleum meggyuladási hőfoka törvényileg 20 C°-ban van megállapítva.*)

A jó petroleumot csak kanóc alkalmazásával lehet égetni. A petroleumot a fractionáláson kívül még conc. H_2SO_4-val is kell tisztítani, továbbá különös gond fordítandó arra, hogy a kén eltávolíttassék belőle.

A 300 C° felett átdestilláló anyagok képezik a nehéz olajokat. Ezeknek destillatiójánál a petroleumgáz távozik el, amely H-t, CH_4-et és nehéz szénhydrogeneket tartalmaz. Ezen gáz 10 atm. nyomás alatt sűríthető és ilyen állapotban világításra használják.

Ha a nehéz olajokat erősen lehűtjük, akkor egy részük szilárd állapotban leválik. Az így levált anyag a *paraffin*, mely különösen a jávai és indiai petroleumban fordul elő nagy mennyiségben. A folyékony paraffin a barnaszén destillatiójánál képződik; az ez esetben nyert anyagok olyan carbonhydrogeneket tartalmaznak, amelyek lánca 24—28 carbon atomot tartalmaz. A paraffin a természetben is előfordul *ozokerit* néven és $C_n H_{2n}$ szerkezetű carbonhydrogeneket tartalmaz. A paraffint gyertyák készítésére használják. Ezen gyertyák a viaszgyertyáktól abban

*) Ez azt jelenti, hogy a forgalomba hozott petroleumnak legalább is 20° C-ra kell felmelegednie, hogy meggyújtható legyen.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

különböznek, hogy conc. H_2SO_4-től változást nem szenvednek, a viaszgyertya ellenben megbarnul. A stearingyertyától pedig főképen abban különbözik, hogy eltérően attól, alkoholos oldatban a kék lakmust nem pirosítják meg.

A nehéz olajok destillatiójánál végül egy fehéres színű anyagot nyernek, ez a *vaselin*, melyet kenőcsök készítésére használnak. A zsirokkal szemben a vaselin azért előnyös, mert nem avasodik és így a fémrészeket nem támadja meg.

A természetben előforduló carbonhydrogenek közül felemlítendő az *asphalt*, amely Trinidad szigetén egész tavat képez, de ezenkívül még márgában és palában is előfordul. Ez az anyag a legmagasabb szénhydrogenek oxydatiós terméke, kénnel és petroleumszerű anyagokkal keverve.

A kaukázusi petroleum 80%-ban cyklusos carbonhydrogenekből (naphtenekből) áll.

A paraffinsorbeli carbonhydrogenek előállítása. Ezen carbonhydrogeneknek előállítása többféle módon történik.

Alkylhalogen és hydrogen segítségével:

$$C_2H_5Br + H_2 = C_2H_6 + HBr$$

vagy pedig zinkalkyl és víz segítségével:

$$\underset{\text{zinkaethyl}}{C_2H_5—Zn—C_2H_5} + 2H_2O = Zn(OH)_2 + \underset{\text{aethan}}{2C_2H_6}$$

Ezeknél a reactióknál a keletkezett carbonhydrogenekben a carbon atomok száma a kiinduló vegyület carbon atomszámához képest nem változik.

Gyökök egyesítésével. Ilyen módon magasabb carbon atomszámot tartalmazó carbonhydrogenek képződnek. Ez a Wurtz-féle synthesis. Ha aethyljodidot fémes natriummal beforrasztott üvegcsőben hevítünk, akkor a methyljodid két methylgyöke egymással kapcsolódik:

$$2(CH_3J) + Na_2 = 2NaJ + \underset{\text{aethan}}{CH_3—CH_3}$$

Telített carbonhydrogenek még zsírsavas sók elektrolyzisével is előállíthatók. Az ecetsavas natrium elektrolyzise alkalmával a negatív sarkon C_2H_6 (aethan), az anodon pedig hydrogen válik le. Az ecetsavas natrium vizes oldatban $[(CH_3COO)^-$-ra és Na^+-ra dissociál. A natrium a katodhoz vándorol, ahol a vizet bontja s így Na(OH) és H képződik. A pozitív sarokra vándorolt (CH_3COO) ionokból széndioxyd válik le és megmarad a methylgyök, mely egy másik methylgyökkel aethanná egyesül

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

$$2(CH_3COONa) = 2(CH_3COO)^- + 2Na^+$$
$$2(CH_3COO)^- = C_2H_6 + 2CO_2$$
$$2Na^+ + 2H_2O = 2NaOH + H_2$$

Telített carbonhydrogenek zsírsavas sók és lúgok hevítésénél is képződhetnek. Ilyenkor a keletkezett carbonhydrogenek kevesebb carbont tartalmaznak, mint a kiinduló vegyületek.

$$CH_3COONa + NaOH = Na_2CO_3 + CH_4$$

A methan (CH_4) színtelen, szagtalan gáz, mely —11 C°-nál és 180 athmosphera nyomás mellett cseppfolyósítható. A cseppfolyós methan —165 C°-nál forr. A gázt a víz nem, az alkohol pedig csak nagyon kis mennyiségben absorbeálja. Ha villanyszikrát ütünk át rajta, carbonra és hydrogenre bomlik. Oxydáló anyagok vagy egyáltalán nem, vagy nagyon lassan hatnak a methanra. A chlor és a brom azonban a hydrogen helyett beléphetnek a methan molekulába.

A methan előfordul nagy mennyiségben az erdélyi Mezőségen, ahol mint földgáz tör ki a föld színére épen úgy, mint az északamerikai Pensylvániában. A methan a természetben a mocsarakban, továbbá methanbaktériumok hatása alatt a talajban is képződik celluloseból. Előfordul továbbá a kőszénbányákban, ahol levegővel keverve igen robbanékony (bányalég). Mivel a kőszén lepárlásánál is képződik methan, ennélfogva a világító gázban is megtalálható.

Előállítása carbonból és hydrogenből. Ha finom poralakú nikkelt korommal takarunk és az így előkészített anyagon nehezen olvadó csőben hevítés közben hydrogengázt vezetünk keresztül, akkor a nikkel katalytikai hatása folytán methan képződik.

Aluminiumcarbid vízzel szintén methant fejleszt:

$$Al_4C_3 + 12H_2O = 3CH_4 + 4Al(OH)_3$$

Nagyon tiszta methant *Gladstone* eljárásával methyljodid, aethylalkohol és rézzel bevont cink segítségével is állíthatunk elő.

Laboratóriumban a methan igen jól állítható elő ecetsavas natrium és natronhydroxyd hevítésével.

$$CH_3COONa + NaOH = Na_2CO_3 + CH_4$$

Előállítható a methan még zinkmethyl és víz segítségével is:

$$CH_3—Zn—CH_3 + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2CH_4$$

zinkmethyl.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Az aethan (C_2H_6) színtelen, szagtalan gáz, amely a pensylvániai petroleumban, továbbá egyes amerikai földgázokban fordul elő.

Előállítása úgy történik, hogy beforrasztott üvegcsőben methyljodidot 150—160 C° között fémes natriummal hevítünk:

$$2(CH_3)J + Na_2 = 2NaJ + C_2H_6$$

De előállítható úgy is, ha egy beforrasztott üvegcsőben aethyljodidot cinkkel és vízzel hevítünk. Ilyenkor először cinkaethyl képződik, mely vízzel cinkhydroxydot és aethant alkot.

$$2(C_2H_5)J + Zn_2 = C_2H_5—Zn—C_2H_5 + ZnJ_2$$

$$C_2H_5—Zn—C_2H_5 + 2H_2O = 2C_2H_6 + Zn(OH)_2$$

A propan (C_3H_8) szintén gázalakú test, mely az amerikai petroleumban fordul elő.

A heptan (C_7H_{16}) állítólag gyantaalkatrész.

TELÍTETLEN SZÉNHYDROGENEK.

Olefinsorozatbeli szénhydrogenek ($C_n H_{2n}$).

Egyes petroleumok vizsgálata és a kőszén lepárlása közben különböző szénhydrogenekre bukkanunk, amelyeknek a hydrogentartalma kisebb, mint a paraffinsorbeli szénhydrogeneké. Ezen vegyületek első tagja az *aethylen* C_2H_4, a többi pedig C_3H_6; C_4H_8 ... és így tovább. Az aethylennek az aethannal való összehasonlításánál fontos különbségeket találunk. Az aethan brommal aethylbromidot képez s ezen reactioban egy brom atom lép az aethan egy hydrogen atomja helyébe.

$$C_2H_6 + Br = C_2H_5Br + HBr$$

Ezzel szemben az aethylen két brom atomot vehet fel s aethylenbromidot képez.

$$C_2H_4 + Br_2 = C_2H_4Br_2$$

Az aethannál *egy* hydrogen atom helyébe lépett a brom, az aethylennél ezzel szemben *két* brom atom vétetett fel, vagyis nem helyettesítés, hanem additió történt. Látjuk tehát, hogy a C_2H_4-nek még szabad értékűségei álltak rendelkezésre és azért volt képes két Br atomot felvenni.

Most az a kérdés, hogy ez a két értékűség, mely a brom atomokat az aethylenbe felveszi, mily módon van elhelyezve. Az aethylen strukturáját a következő lehetőségek szerint képzelhetjük el: 1. két három értékű carbon van benne: CH_2-CH_2; 2. két négy értékű carbon van benne, de egy-egy értékűség szabad: -CH_2-CH_2-; 3. a carbon atomok két értékűséggel kapcsolódnak: CH_2=CH_2.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Hogy az aethylen összetétele nem lehet CH_2-CH_2, melynél két háromvegyértékű carbont kell feltételeznünk, arról a következő okoskodás győzhet meg. Az előbbi összetételben a *C*-nak háromértékűnek kellene lennie, mert két értéket a *H* köt le, a harmadik értéket pedig a két molekula összekapcsolása veszi igénybe

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!>\!C-C\!<\!\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$$

A telítetlen olefines vegyületekben rendszerint csak egyetlen ilyen carbon atompár lép fel, míg a többi *C* atom okvetlenül négyértékű. Így például a hexilen: $\overset{1}{CH_3}—\overset{2}{CH_2}—\overset{3}{CH_2}—\overset{4}{CH_2}—\overset{5}{CH}=\overset{6}{CH_2}$ összetételű. A képlet helyes mérlegelése meggyőz arról, hogy csak az 5. és 6. tag *C* atomja lehet 3 értékű, a többi mind 4 értékű. De hogy az 5. és 6. *C* atom háromértékűsége is nagyon valószínűtlen, az nyilvánvaló abból, hogy e mellett a feltétel mellett a methylgyöknek (CH_3) is előállíthatónak kellene lennie, ez azonban eddig még nem sikerült. A CH_3 gyök ugyanis egy másik CH_3 gyökkel azonnal aethanná egyesül, márpedig ez a *C* négyértékűsége mellett bizonyít.

Nézzük most már, hogy mennyiben felel meg az aethylennek az a szerkezete, amely szerint feltételezzük, hogy a két carbon atom egy-egy szabadértékűséggel bir: (-CH_2-CH_2-). Ha feltételezzük, hogy az összes olefinekben szabadértékűségek vannak, úgy ezeket mindig két egymás mellett lévő carbon atomnál látjuk fellépni, ami nem valószínű, mert nehezen képzelhető el, hogy két szabadértékűség egymás mellett megállhasson anélkül, hogy egymással érintkezésbe ne lépjen annál is inkább, mert pld. a CH_3 esete mutatja, hogy az olyan carbon atom, mely csak 3 hydrogennel van telítve és egy szabadértékűsége van, nem állhat fenn, hanem azonnal kapcsolódik egy másik CH_3 gyökhöz.

Amint a fennebbiekből látjuk, az aethylen háromféle struktúrája közül kettő nem valószínű.

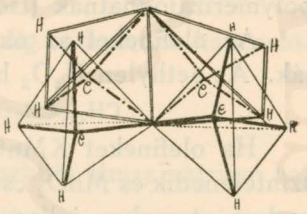
Vizsgáljuk meg tehát azt a negyedik esetet is, amelyben a carbon atomokat az aethylenben kétértékűséggel képzeljük egymáshoz kötve ($H_2C=CH_2$). Ennek a feltételnek látszólag ellentmond az a jelenség, hogy olefines vegyületek $KMnO_4$, vagy más oxydáló anyagok hatása alatt épen a kettősen kapcsolt carbon atomok helyén szakadnak szét és ezen a helyen veszik fel a halogeneket, már pedig a kettős kapcsolás miatt épen ezen a helyen kellene a vegyületnek a legszilárdabbnak lennie. Ez a látszólagos ellentét *Bayer-feszültség elméletével* magyarázható meg ki-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

elégítő módon. A methanban a carbon atomot egy tetraeder közepébe képzeljük, a hydrogeneket pedig a tetraeder csúcsaiba. Az értékűségeket a tetraeder központjától a tetraeder csúcsáig vezető vonalak jelzik, amelyek között 109° 20'-es szög van. Ha az aethan két carbon atomját ilyen módon felrajzoljuk, akkor ezt mint normális állást fogadhatjuk el.

Ha most kettős kapcsolódást tételezünk fel, akkor az értékűségeket jelző vonalakat el kell fordítanunk a normális állásból (15. ábra). Ezzel a forgatással a szénatomok normális egyensúlyi helyzetükből kimozdulnak, de ugyanakkor bizonyos feszültség lép fel, amely az atomokat ismét rendes helyzetükbe akarja hozni. Természetes, hogy emiatt a kettős kapcsolódás, ahelyett, hogy a kötés helyén szilárdítóan hatna, épen ellenkezőleg: gyengíti a molekulát.

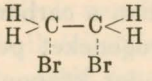
Ha az aethylent brommal hozzuk össze, a brom a carbon értékűségekkel egyesülni akar, mivel azonban 4 értékűség hydrogennel van lekötve, természetes, hogy a brom azokhoz az értékűségekhez vonzódik, amelyek csak lazán vannak kapcsolva. A brom a reactio pillanatában a kettősen kapcsolt értékűségeket egymástól elválasztja, a feszültség most a két carbon atomot normális helyzetbe hozza és ahol a kétértékűség felszabadul, oda kapcsolódik a két brom atom. Ily módon megérthető az, hogy aethylenből ugyanolyan vegyület képződik, mint az aethanból, ha ennél két hydrogen atomot brommal helyettesítünk.



15. ábra.

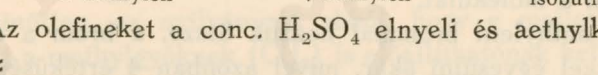
Nagyon szellemes *Thiele elmélete* az aethylen carbon atomok kapcsolásáról. Szerinte az aethylenben a két carbon atom reactióképessége úgy magyarázható, hogy ezek egymással nem kapcsolódnak egész vegyértékűségükkel, hanem ennek csak egy részével, tehát mind a két carbon atomnál bizonyos vegyértékűség szabad marad. (Ezen vegyértékűségeket részleges vegyértékűségnek nevezte el és ezeket pontozott vonalakkal jelölte. $\left[\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>\!C=C\!<\!\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right]$) Az aethylen tehát azért lép olyan gyorsan reactióba a halogenekkel (pld. brommal), mert a brom leköti a részleges vegyértéket és ezáltal az egész értékűséget is felszabadítja úgy, hogy a két carbon atom között csak egyszerű kapcsolódás marad meg.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.



Az olefinek tulajdonságai. Az olefinek hasonlóan a paraffinekhez homolog sort képeznek, ahol két tag között CH_2 a különbség (C_2H_4; C_3H_6; C_4H_8 stb.). A homolog sor 5 első tagja közönséges hőmérsékletnél gázalakú, a 18. tagig cseppfolyós, a 18. tagon túl pedig szilárd. A gázalakúak vízben egy kevéssé oldódnak, a folyékonyak nem.

Az olefinsor isomériáinak száma nagyobb, mint a paraffinsorbeli isomériáké. Míg a buthan két isomer alakban lép fel, addig a buthylen már három isomer alakban ismeretes:



Az olefineket a conc. H_2SO_4 elnyeli és aethylkénsav képződik:

$$C_2H_4 + H_2SO_4 = C_2H_5HSO_4$$

Az olefinek conc. H_2SO_4 hatása alatt condensálódhatnak és polymerizálódhatnak (isobuthylen, amylen).

Az olefineket az oxydáló testek könnyen megváltoztathatják. Az aethylen H_2O_2 hatása alatt glykolt ad:

$$CH_2=CH_2 + H_2O_2 = CH_2OH—CH_2OH$$

Ha olefineket $KMnO_4$-el hozunk össze, akkor az oldat elszíntelenedik és MnO_2 csapadék képződik. Ez a kettősen kapcsolt carbon atomokra jellegzetes jelenség. A hypermangan hatása alatt az olefinekből alkohol képződik.

$$CH_2=CH_2 + H_2O + O = CH_2OH—CH_2OH$$

Concentrált $KMnO_4$ hatása alatt az oxydatio sokkal erélyesebb lévén, aldehyd és sav képződik.

Az olefinek a bromvizet elszintelenítik, mert két Br atomot vesznek fel és telített Br vegyületet képeznek:

$$C_2H_4 + Br_2 = C_2H_4Br_2$$

A brom additio a kettősen kötött carbon atomoknál igen jellemző.

Az olefinek halogen-hydrogeneket közvetlenül vesznek fel és ezáltal telített vegyületek képződnek:

$$CH_2=CH_2 + HJ = CH_3CH_2J$$

HCl-el azonban már csak hevítéssel reagálnak. Az olefinek hypochlorsavat is vesznek fel; ez esetben chlorozott glykolok képződnek:

$$CH_2=CH_2 + H—O—Cl = CH_2Cl—CH_2OH$$

hypochlorsav — chlorozott glycol

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Az olefinek az ozonnal is reagálnak, úgynevezett ozonideket képezvén:

$$CH_2{=}CH_2 + \begin{matrix} O{-}O \\ \backslash O / \end{matrix} = \begin{matrix} H_2{=}C{-}C{=}H_2 \\ | \quad | \\ O \quad O \\ \backslash O / \end{matrix} \quad \text{(ozonid)}$$

Az ozonidek vízzel aldehydre vagy ketonra és hydrogensuperoxydra bomlanak és ezekből a bomlási termékekből a kettős kapcsolás helye meghatározható.

Az olefinek előállítása: Alkoholból, vízelvonó szerek segítségével.

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 = H_2O + C_2H_4$$

Két bázikus sav elektrolyzise által: Borostyánkősavas natrium elektrolyzise által a következő reactio képződik:

$$\begin{matrix} CH_2COONa \\ | \\ CH_2COONa \end{matrix} = \left(\begin{matrix} CH_2COO \\ | \\ CH_2COO \end{matrix}\right)^{--} + 2Na^+$$

A natrium ion leválik a negatív sarkon, ahol a vizet bontja és hydrogengáz fejlődése mellett NaOH képződik. A positív sarkon leválik a $\left(\begin{matrix} CH_2COO \\ | \\ CH_2COO \end{matrix}\right)^{--}$ ion is, mely két molekula CO_2-t bocsát el magából, a két methylengyök pedig aethylenné kapcsolódik össze:

$$\left(\begin{matrix} CH_2COO \\ | \\ CH_2COO \end{matrix}\right)^{--} = 2CO_2 + CH_2{=}CH_2$$

Olefinek képződhetnek olefinhalogenekből fémes natrium hatása alatt:

$$C_2H_4Br_2 + Na_2 = 2NaBr + C_2H_4$$

Az aethylensor (olefinek) első tagja az aethylen (C_2H_4), azután jön a propylen (C_3H_6), buthylen (C_4H_8), amylen (C_5H_{10}) és így tovább.

Az aethylen ($CH_2{=}CH_2$) színtelen, kissé édeskés gáz, mely meggyújtva erősen világító lánggal ég. 170 C°-nál a kénsav elnyeli és aethylkénsav képződik. Ha az aethylent hydrogennel keverjük és 300 C°-ra hevítve finoman elosztott nickelporon vezetjük keresztül, aethan képződik. Az aethylen a brómvizet gyorsan színteleníti és vele aethylenbromidot képez.

Az aethylen a világító gázban és az amerikai petroleumban fordul elő.

Előállítása conc. kénsav és alkohol hevítésével történik, miközben a kénsav vízelvonó hatást gyakorol.

Ennél a műveletnél három reactio lép fel. Az elsőnél

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 = C_2H_5O{-}HSO_3 + H_2O$$

$$C_2H_5O{-}HSO_3 = C_2H_4 + H_2SO_4$$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

az alkoholból aethylenkénsav képződik, mely hevítéssel aethylenre és kénsavra bomlik. A második mellékreactio abból áll, hogy a kénsav bomlik

$$H_2SO_4 = SO_2 + O + H_2O$$

egyenlet szerint. Az oxygen az alkohol hydrogeniumát vízzé oxydálja, a carbont részben széndioxyddá alakítja át és azért a keletkezett SO_2-t és CO_2-t a NaOH-os mosópalackban kell felfogni. A harmadik reactio úgy keletkezik, hogy az alkohol és conc. kénsav lassú melegítésével 140 C° körül két molekula alkoholból víz kilépése mellett aethylaether képződik:

$$2(C_2H_5OH) = H_2O + C_2H_5—O—C_2H_5$$

és azért a keletkezett aethylaethergőzöket conc. kénsavas mosópalackban kell felfogni. Hogy kevés aether képződjék, szükséges, hogy az alkohol- és kénsavkeveréket 170 C° állandó hőmérsékleten tartsuk.

Előállítható továbbá az aethylen alkoholból, ha alkoholgőzöket egy melegített égető csövön vezetünk keresztül, amely égető cső porozus aluminiumhydroxyd szemcsékkel van megtöltve. Ezt a contact eljárást aethylenbromid előállítására használják.

A propylen (CH_3-CH=CH_2) színtelen, szagtalan gáz, mely az amerikai és galiciai petroleumban fordul elő.

Ha isopropyljodidot alkoholos kálilúggal visszafolyó hűtő alkalmazása mellett hevítünk, propylen keletkezik:

$$CH_3—CHJ—CH_3 + KOH = KJ + H_2O + CH_3—CH=CH_2$$

A buthylen (C_4H_8) három isomer modificatióban ismeretes és a kőszén lepárlásánál képződik.

Az acethylensorba tartozó szénhydrogenek (C_nH_{2n-2}).

Egyes összetett organikus vegyületek destillatiójánál egy olyan gáz képződik, melynek analyzise CH összetételt mutat, de molekula képlete: C_2H_2. Ez a gáz az *acethylen*, mely szintén egy homolog sor első tagját képezi. Az acethylennél feltételezzük, hogy két carbon atom egymással 3 értékűséggel kapcsolódik, a még szabad két értékűséghez pedig két hydrogen atom kötődik (H-C≡C-H).

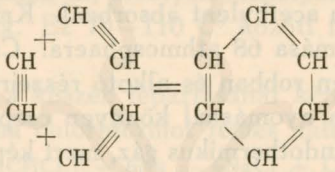
Az acethylentől a homolog sor második tagja CH_2-vel különbözik. Ha tehát az acethylen atomjainak számát CH_2-vel növeljük, avagy — ami ugyan erre az eredményre vezet — ha az

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

acethylenben egy H atomot CH_3 gyökkel helyettesítünk, a homolog sor második tagját, az allylent ($H-C\equiv C-CH_3$) kapjuk meg. Ezt a vegyületet még ilyen alakban is írhatjuk: ($CH_2=C=CH_2$), ez az *allen*. Ebben a homolog sorban tehát már a második tag jelentkezik két isomer alakban.

Az acethylensornak azon vegyületei, melyek hármas kötésű carbont tartalmaznak, ammoniás réz- és ezüstoldattal vörös, illetve fehér csapadékot adnak. Az acethylennek ez a csapadéka megszárítva igen robbanékony. A kettős kötésű acethylenvegyületek ammoniás réz- és ezüstoldattal csapadékot nem adnak.

Az acethylenhydrogenek tulajdonságai. Ezen szénhydrogenek azzal a tulajdonsággal bírnak, hogy erősen hevítve (gyenge vörösizzás hőmérsékleténél) *aromás vegyületekké* alakulnak át. Így képződik az acethylenből a *benzol*:



Ha az allylent híg kénsav hatásának tesszük ki, polymerizálódik és a láncszerű allylen (hasonló értelemben, mint fenn az acethylennél láttuk) cyklusos formába megyát, 3 allylen molekulából tehát egy cyklusos vegyület, a *mesitylen* képződik.

$$3C_3H_4 = C_6H_3(CH_3)_3$$

Amint említve volt, az acethylensorba tartozó egyes vegyületek, ha hármasan kötött carbon atomok foglalnak bennük helyet, réz- és ezüst vegyületekkel csapadékot adnak. Ez a csapadék nagyon robbanékony:

$$2AgNO_3 + H-C\equiv C-H = 2HNO_3 + Ag-C\equiv C-Ag$$

A háromszoros kötés még lazább, mint a kettős és ilyen kapcsolás mellett a feszültség sokkal nagyobb, mint a kettős kapcsolás esetén és ezért az acethylenvegyületek nagy robbanékonysága megérthető. Az acethylenmolekulában a feszültség úgy magyarázható, hogy az aethan molekula két tetraederét erősen el kell forgatni, míg két lap egymáson fekszik, miáltal acethylen kapcsolódás jön létre.

Hogy azonban a calciumcarbid $\left(\begin{matrix}C\equiv C\\ \diagdown Ca \diagup\end{matrix}\right)$ miért nem robbanékony, ezt az előbbiekből megmagyarázni nem tudjuk.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Előállításuk. Ha telítetlen alkyljodidot natrium fémmel beforrasztott csőben hevítünk, acethylensorbeli szénhydrogenek keletkeznek:

$$C_2H_3J + Na_2 = 2NaJ + C_4H_6$$
$$2C_3H_5J + Na_2 = 2NaJ + C_6H_{10}$$

Ha alkoholos KOH-dot olefines alkyljodiddal hevítünk, HJ válik le és egy acethylenes szénhydrogen keletkezik:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2J + KOH = KJ + H_2O + C_3H_4$$

Mivel a keletkezett gázalakú test ammonrézoldattal csapadékot nem ad, ennélfogva nem lehetnek benne hármasan kapcsolt carbon atomok és így szerkezeti összetétele nem lehet más, mint: $CH_2{=}C{=}CH_2$.

Az acethylen ($CH{\equiv}CH$) színtelen, egész tiszta állapotban kellemes szagú, mérges gáz. Egy volumen víz 12 C°-nál 1·18 volumen acethylent; 12 athmosphaera nyomásnál egy volumen aceton 300 volumen acethylent absorbeál. Kritikus hőmérséklete 37 C°, kritikus nyomása 68 athmosphaera. Cseppfolyós állapotban nagyon könnyen robban és alkotó részeire bomlik. 1 C°-nál és 48 athmosphaera nyomásnál könnyen cseppfolyósítható.

Az acethylen endothermikus gáz, mert képződése közben sok hő tünik el; egy molekula acethylen képződésénél 51·4 caloria köttetik meg, amely robbanásánál, amikor az acethylen alkotó részeire bomlik, újból felszabadul. Ha az acethylent durranó gáz csapjában oxygennel keverjük és meggyújtjuk, óriási hőt (3500 C°) fejleszt. Ez az úgynevezett *disszúgáz*, amelyet különösen az *autogenhegesztésnél* használnak. Az acethylen 9 térfogat levegővel, vagy 2·5 térfogat oxygennel keverve igen robbanékony. Ha acethylent $HgBr_2$ oldatába vezetünk, vízfelvétel mellett acetaldehyd képződik:

$$CH{\equiv}CH + H_2O = CH_3{-}C(H){=}O$$

Épen így képződhetik acetaldehyd, ha acethylengázt két volumen vízzel higított kénsavba vezetünk. Töményebb kénsav hatása alatt az acethylenből telítetlen aldehyd, a krotonaldehyd keletkezik.

Az acethylengáz szűk nyíláson a szabadba vezetve és meggyújtva, vakító lánggal ég. Ez a világítási mód azonban a nagy robbanási veszély miatt nem foglalta el a világításban azt a helyet, amelyet kezdetben jósoltak neki. A világításra szánt acethylent calciumcarbidból állítják elő. Ezt pedig úgy gyártják, hogy szenet és CaO-t villanykemencében izzítanak. A mész

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

gyakran $Ca_3(PO_4)_2$-t tartalmaz, mely ízzás közben a szénnel calciumphosphidot (Ca_3P_2) képez és ebben az esetben, ha a carbidot vízzel öntjük le, hatása alatt phosphorhydrogen képződik, mely önmagától gyulladhat meg:

$$Ca_3P_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2PH_3$$

Az acethylent világításra még úgy is használják, hogy nagy nyomás mellett acetonba sajtolják, mely a világítócsap megnyitásakor az acethylent a nyomás csökkenése folytán kibocsátja. Újabb vizsgálatok azt mutatják, hogy ha az acethylengázt 650 C°-nál aktív szénen vezetjük keresztül, akkor az acethylen condensálódik és úgynevezett *acethylenkátrány* keletkezik, mely 70%-ban benzolt, diacethylent (HC≡C-C≡CH), azután toluolt, styrolt, naphtalint, fluorent és anthracent tartalmaz.

Ha ezt az acethylenkátrányt fractionáljuk, akkor 150 C°-ig könnyű olajok mennek át, amelyek nickelporon átvezetve *syntetikus benzint* adnak. Ez 70—110 C° között forr. Túlnyomórészt cyklohexanból áll.

Az acethylen a kőszén lepárlásánál képződik.

Előállítható, ha chloroformot fémes natriummal hevítünk:

$$2(CHCl_3) + 6Na = 6NaCl + C_2H_2$$

Az acethylen legközönségesebb előállítási módja az, ha calciumcarbidból víz segítségével fejlesztjük:

$$CaC_2 + 2H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

Előállítható végre az acethylen elemeiből is, ha hydrogen athmosphaerában két széncsúcs között villanyos ívet létesítünk.

Az allylen (CH_3-C≡CH) kellemetlen szagú gáz.

A paraffinek halogen leszármazottjai.

Ha a methancsoport tagjaiban a hydrogeneket halogenekkel helyettesítjük, úgy halogen leszármazottak (alkylhalogenek) képződnek (CH_3Cl; CH_3Br; CH_3J; CH_2Cl_2; CH_2Br_2; $CHCl_3$; CCl_4; CBr_4). Egy atom helyettesítése a paraffinba könnyen megy, a további helyettesítés azonban már nehezebb.

T u l a j d o n s á g o k. A monochlorhalogenek — kivéve a C_2H_5Cl-t, CH_3Cl-t és CH_3Br-t, melyek normális hőmérsékletnél gázok — cseppfolyós testek. Vízben nem oldódnak.

A halogenek az alkylhalogenekben másképen kapcsolódnak a carbon atomhoz, mint pld. a natriumhoz a NaCl-ban. Ez

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

utóbbi $AgNO_3$-tal csapadékot ad, mert a NaCl az oldatban disociálva van.

$$NaCl \rightleftarrows Na^+ + Cl^-$$

Az alkylhalogenek oldatában szabad Cl ion nincsen, tehát az ezüstnitráttal nem adnak csapadékot. Egyedüli kivétel az aethyljodid, mely $AgNO_3$-al azonnal sárga csapadékot ad. Az aethyljodid ezen eltérő viselkedését eleddig még nem sikerült megmagyarázni.

A halogenderivatumok a természetben nem fordulnak elő. A synthetikus eljárásoknál fontos szerepük van, mert a halogen más csoportokkal könnyen helyettesíthető és ezáltal egy egész sorozat új vegyület képződhetik.

Ha alkylhalogenben a halogen helyébe egy hydrogen atomot helyettesítünk, telített szénhydrogen képződik. Ha pedig a halogen helyébe egy cyangyököt helyettesítünk, cyanid keletkezik:

$$CH_3Cl + KCN = KCl + CH_3CN$$

Ha ezt a cyanidot vízzel elszappanosítjuk, sav keletkezik:

$$CH_3CN + 2H_2O = CH_3COOH + NH_3$$

Ilyen módon az alkylhalogenekből savat állíthatunk elő. Cyklusos alkylhalogenek és alifás alkylhalogenek fémes Na hatása alatt olyan szénhydrogeneket adnak, melyek alifás és cyklusos gyököket tartalmaznak:

$$\underset{\text{jodbenzol}}{C_6H_5J} + C_2H_5J + Na_2 = \underset{\text{aethylbenzol}}{C_6H_5—C_2H_5} + 2NaJ$$

E l ő á l l í t á s. Alkoholok haloidsavakkal halogen derivatumokat adnak:

$$C_2H_5OH + HJ = C_2H_4 + H_2O$$

A HJ alkoholba való bevezetésénél a reactio könnyen jön létre; a HBr már csak hevítés és nyomás segítségével reagál, a HCl pedig már nemcsak hevítést, hanem vízelvonó szert is kiván, hogy reagálhasson.

Alkoholok és phosphorhalogenek összekeveréséből alkylhalogenek képződnek:

$$3C_2H_5OH + PJ_3 = 3C_2H_5J + H_3PO_3$$

A halogen hozzáadása úgy történik, hogy az alkoholhoz vagy mindjárt phosphorhalogent adunk, vagy az alkoholt előbb vörös phosphorral hozzuk össze és csak lassanként adunk halogent hozzája.

Alkylhalogenek előállíthatók úgy is, hogy carbonhydroge-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

nekre közvetlenül vezetünk halogeneket. Ha methant és chlorgázt fény hatása mellett összekeverünk, alkylhalogen képződik:

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$$

Azonban a chlor nemcsak egy, hanem több hydrogent is helyettesít, itt tehát CH_2Cl_2 és $CHCl_3$ is képződik. Ezek a CH_3Cl-től nehezen választhatók el. Ha azonban a cseppfolyós szénhydrogeneket felforraljuk és a gőzökbe vezetjük a halogeneket, akkor — mint ezt Schorlener kimutatta — csak egy halogen lép be a szénhydrogénbe.

A halogenek a lánc különböző helyeire is beléphetnek. Így a propannál (CH_3-CH_2-CH_3) beléphet a chlor a CH_3 csoportba, mely esetben normális propylchlorid képződik: (CH_3-CH_2-CH_2Cl), vagy pedig beléphet a CH_2 csoportba, mely esetben isopropylchlorid keletkezik: (CH_3-$CHCl$-CH_3). Alkyljodidok szénhydrogenből és jódból közvetlenül nem állíthatók elő.

Alkylhalogenek képződhetnek, ha telítetlen szénhydrogenekre halogeneket vezetünk:

$$C_2H_4 + Br_2 = C_2H_4Br_2 \text{ (aethylenbromid).}$$

Monohalogen leszármazottak.

A methylchlorid (CH_3Cl) gázalakú test, mely —23·7 C°-nál forr. Methylchloriddal telített chloroform az orvosi gyakorlatban altatóul szolgál.

Előállítható, ha forrásban lévő methylalkoholba sósavat vezetünk:

$$CH_3OH + HCl = H_2O + CH_3Cl$$

Az aethylchlorid (C_2H_5Cl) színtelen gáz, mely könnyen cseppfolyósítható; ily állapotban azután 13 C°-nál forr. Az orvosi gyakorlatban helyi érzéktelenítőszerként használják, mert gyorsan párolog, környezetéből elvonja a hőt, miáltal nagyfokú lehülést okoz, ennek nyomán pedig érzéketlenség lép fel.

Előállítható azáltal, hogy PCl_3-ot aethylalkoholba adagolunk:

$$3C_2H_5OH + 3PCl_3 = 3C_2H_5Cl + H_3PO_4$$

Képződik továbbá Schmidt szerint aethylenből és sósavból vízmentes $AlCl_3$ jelenlétében.

Az aethyljodid (C_2H_5J) erősen fénytörő folyadék.

Előállítható jódból és vörös phosphort tartalmazó alkoholból.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Dihalogen leszármazottak.

A methylenhalogenek (CH_2Cl_2; CH_2Br_2; CH_2J_2) színtelen folyadékok, amelyek a monoderivatumokból további halogen bevezetés útján keletkeznek.

Az aethylenchlorid ($C_2H_4Cl_2$) olajszerű folyadék, mely 84·9 C°-nál forr. Holland chemikusok állították elsőnek elő a 18. század vége felé, innen „holland chemikusok olajának" is nevezik.

Az aethylenbromid ($C_2H_4Br_2$) kellemes szagú, nagyon mérges folyadék, mely vízzel főzve glykolt ad:

$$C_2H_4Br_2 + 2H_2O = 2HBr + \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$$

Előállítható, ha az aethylent bromvízbe vezetjük.

Trihalogen leszármazottak.

A chloroform ($CHCl_3$) színtelen, édes ízű és kellemes szagú folyadék, mely 61·00 C°-on forr. Gőze belélegezve kábulást okoz és azért az orvosi gyakorlatban mesterséges altatásra használják. Azonban nem egészen veszélytelen s néha halált is okozhat.

A chloroform fény hatása alatt megbarnul. A levegő oxygenje phosgent képez belőle:

$$CHCl_3 + O = CO{<}^{Cl}_{Cl} + HCl$$

Ha azonban sötétben tartjuk és kevés alkoholt adunk hozzája, úgy nagyon sokáig eltartható. Kitünően oldja a zsirokat, gyantákat, alkaloidákat, kaucsukot és guttaperchát. A chloroform könnyen bomló vegyület; natriumagalgámmal acethylent ad:

$$2(CHCl_3) + 6Na = 6NaCl + C_2H_2$$

Előállítható, ha chlorált higított kálilúggal melegítünk:

$$\underset{\text{chloral}}{CCl_3—C{<}^{H}_{=O}} + KOH = \underset{\text{chloroform}}{CHCl_3} + KCOOH$$

Nagyban úgy állítják elő, hogy chlormész, aethylalkohol és víz keverékét destillálják. A reactio három phasisban történik:

$$2(CH_3—CH_2—OH) + Ca(OCl)_2 = 2\underset{\text{acetaldehyd}}{(CH_3—C{<}^{H}_{=O})} + CaCl_2 + 2H_2O$$

Az első phasisban acetaldehyd képződik, mely a második phasisban chlorállá alakul át:

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

$$2(CH_3—\overset{H}{\overset{/}{C}}=O) + 3Ca(OCl)_2 = 2CCl_3—\overset{H}{\overset{/}{C}}=O + 3Ca(OH)_2$$

chloral

egyenlet értelmében.

A harmadik phasisban pedig a chlorál mészvízzel chloroformot ad:

$$2(CCl_3—\overset{H}{\overset{/}{C}}=O) + Ca(OH)_2 = 2(CHCl_3) + Ca(COOH)_2$$

chloroform

egyenlet szerint.

A chloroformot az *izonytrilreactióval* lehet legjobban kimutatni. Ha 1 cm^3 chloroformot egy csöpp anylinnel és 1—2 cm^3 alkoholos kálilúggal főzünk, akkor a nagyon kellemetlen szagú phenylcarbylamin keletkezik (Hoffmann-reactio):

$$CHCl_3 + C_6H_5NH_2 + 3KOH = 3KCl + 3H_2O + C_6H_5—N\equiv C$$

anylin — phenylcarbylamin

Ezt a reactiót azonban a bromo- és a jodoform is adja.

A chloroform kimutatható még resorcin segítségével. Ha a resorcint vízben oldva $Ca(OH)_2$-dal lúgosítjuk, azután egy csepp chloroformmal főzzük, az oldat megsárgul és gyönyörűen fluoreszkál. Ez a reactio is közös a chlorállal, bromoformmal és jodoformmal.

A bromoform ($CHBr_3$) sárgás színű folyadék, mely hasonló tulajdonságú, mint a chloroform; a szamárhurut gyógyítására használják.

Hasonló módon állítható elő, mint a chloroform.

A jodoform (CHJ_3) sárga, sajátságos szagú lemezekben kristályosodik és erős fertőtlenítő szer. Közvetlenül ugyan nem, csak akkor fertőtlenít, amikor a seben a sebváladékok enzymjei bontják.

Előállítható, ha alkoholt, jódot és NaOH-ot összekeverve melegítünk. Ez a reactio még nincs egészen tisztázva, de kétféleképen történhetik:

$$C_2H_5OH + 4J_2 + 2NaOH = 2CHJ_3 + 2NaJ + 3H_2O$$
$$C_2H_5OH + 4J_2 + 6NaOH = CHJ_3 + 5NaJ + NaCOOH + 5H_2O$$

natriumformiat

a második esetben mint melléktermék a natriumformiat képződik. NaOH helyett Na_2CO_3-ot, alkohol helyett acetont (CH_3-CO-CH_3) is használhatunk.

A jodoformot nagyban még KJ; K_2CO_3 és aethylalkohol vizes oldatának elektrolyzisével is előállítják. Ilyenkor leválik az

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

anódon a jód s ezzel megvannak a jodoform képződésének a feltételei.

Jodoformmal kismennyiségű alkohol is kimutatható. Általában a chloroformmal és bromoformmal hasonló reactiókat mutat. Jodoformra nagyon érzékeny a következő reactio: Ha 5%-os carbolsavat NaOH-al összekeverünk és vigyázva egy csepp jodoformoldatot adunk hozzá, majd az oldatot óvatosan lepároljuk, egy vörös massza képződik, mely alkoholban vörös színnel oldódik.

Tetrahalogen származékok.

A tetrachlormethan (CCl_4) folyékony test, mely 77·1 C°-nál forr. Kitünő zsír- és gyantaoldószer. Nem gyúlékony és azért benzin helyett használják.

Előállítható chloroform- és natriumhypochloritból:

$$CHCl_3 + NaOCl = CCl_4 + NaOH$$

vagy ha szénkéneg és chlorgáz keveréket aluminiumchloridon vezetünk keresztül:

$$CS_2 + 3Cl_2 = CCl_4 + S_2Cl_2$$

vagy végül szénkénegből és S_2Cl_2-ből kevés vas jelenlétében:

$$CS_2 + 2S_2Cl_2 = CCl_4 + 6S$$

egyenlet szerint.

ALKOHOLOK.

Egyértékű telített alkoholok.

Ha a methanban vagy az aethanban, vagy bármely más telített szénhydrogenben egy hydrogen atomot OH gyökkel helyettesítünk, akkor egy *egyértékű alkohol* (CH_3OH; C_2H_5OH stb.) keletkezik. Ha azonban a propanba akarunk behelyettesíteni egy OH gyököt, úgy ez a gyök a propánnak, vagy a CH_3, vagy pedig a CH_2 csoportjába helyettesíthető. A propanból ilymódon kétféle alkoholt nyerhetünk, a *primaer* propylalkoholt és a *sekundaer* propylalkoholt. Ennek a két vegyületnek a vizsgálata azt mutatja, hogy egymástól teljesen elütő tulajdonságúak. Ha az isobuthanban $\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH-CH_3\right)$ a CH csoport hydrogenjét OH-val helyettesítjük, akkor egy *tertiaer* alkoholt nyerünk. $\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OH\\CH_3\end{matrix}\right)$

Az alkoholok szintén homolog sort alkotnak, melyben egyik tag a másiktól CH_2-vel különbözik.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A primaer alkoholokra jellemző a $-\overset{\diagup OH}{\underset{\diagdown H}{C-H}}$ (vagy egyszerűbben $-CH_2OH$) csoport, a secundaerekre a $=C<\overset{OH}{H}$ (egyszerűbben $=CHOH$) csoprot, a tertiaerekre pedig a $\equiv C\text{-}OH$ csoport.

A primaer alkoholok közé tartozik a methylalkohol (CH_3OH), *aethylalkohol* ($CH_3\text{-}CH_2OH$) és a *propylalkohol* ($CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH$). A secundaer alkoholok közé tartozik többek közt a *secundaer propyl* ($CH_3\text{-}CHOH\text{-}CH_3$) és a *normális secundaer buthylalkohol* ($CH_3\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}CH_3$). A tertiaer alkoholok közé tartozik a *trymethylcarbinol* $\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)$ vagy a *dymethyl aethylcarbinol* $\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C<\begin{matrix}OH\\C_2H_5\end{matrix}\right)$ stb.

A háromféle alkoholt egymástól élesen meg lehet különböztetni oxydatio segítségével. Ha egy primaer alkohol oxydálódik, akkor a $-\overset{\diagup OH}{\underset{\diagdown H}{C-H}}$ csoportból két hydrogen atom kilép és az aldehydeket jellemző $-\overset{\diagup H}{C=O}$ csoport keletkezik:

$$CH_3\text{—}CH_2OH + O = H_2O + \underset{\text{acetaldehyd}}{CH_3\text{—}\overset{\diagup H}{C=O}}$$

A primaer alkoholokból oxydatióval tehát *aldehydeket* nyerünk. Ha azonban az oxydatiót tovább folytatjuk, akkor az aldehyd egy oxygen atomot vesz fel és ilyenkor organikus sav képződik, melyre viszont a COOH csoport a jellemző:

$$CH_3\text{—}\overset{=O}{C}\text{—}H + O = \underset{\text{ecetsav}}{CH_3\text{—}COOH}$$

A primaer alkoholok oxydatiójánál mint végterméket tehát organikus savat nyerünk.

A másodlagos alkoholok oxydatiójánál *ketonok* képződnek, melyekre jellemző a CO csoport:

$$CH_3\text{—}CHOH\text{—}CH_3 + O = H_2O + \underset{\text{aceton}}{CH_3\text{—}CO\text{—}CH_3}$$

A ketonok további oxydatiójánál a carbon atomok lánca szétszakad és egy organikus sav képződik, mely azonban kevesebb carbon atomot tartalmaz, mint a bomlást szenvedő keton:

$$CH_3\text{—}CO\text{—}CH_3 + O_4 = \underset{\text{ecetsav}}{CH_3\text{—}COOH} + CO_2 + H_2O$$

A tertiaer alkohol molekulája már mérsékelt oxydatiónál szétszakad és *kevesebb szénatomot tartalmazó vegyületek* képződnek belőle:

$$2(CH_3)_3{\equiv}C\text{—}OH + 6O_2 = CH_3\text{—}COOH + CH_3\text{—}CO\text{—}CH_3 + 3CO_2 + 5H_2O$$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

E háromféle alkohol még abban is különbözik egymástól, hogy a tertiaer alkoholok már 218 C°-nál bomlanak, a secundaerek 360 C°-nál, a primaerek pedig még ennél a hőmérsékletnél is változatlanok maradnak. Ha tehát ezeknél a hőmérsékleteknél meghatározzuk egyes alkoholokra a gőzsűrűségüket, akkor ebből meghatározhatjuk az alkoholok nemét is.

Az alkohol szerkezetét vizsgálva, látjuk, hogy pld. a methylalkoholban az egyik hydrogen atom másképen van kötve, mint a többi három, mert ha fémes natriumot adunk hozzá, a natrium hydrogengáz fejlődése mellett feloldódik. A keletkezett vegyület analyzise mutatja, hogy CH_4O helyett CH_3ONa képződött és a natriumfém egy hydrogen helyét foglalta el. A hydrogen fejlesztése ennél a reactiónál a víznek natriummal való bontására emlékeztet.

A víz összetétele ismeretes: H-OH. A víz bomlása olyképen történik, hogy a Na atom a hydroxyd gyök hydrogenje helyébe lép és az oxygenhez kapcsolódik, a hydrogen pedig eltávozik és így az oldatban NaOH marad vissza

$$\begin{matrix} H—OH \\ H—OH \end{matrix} + 2Na = 2(Na—OH) + H_2$$

Ez a reactio a methylalkoholnál sem folyhat le másképen, mint hogy a Na atom az (OH) gyökből felszabadítja a hydrogent és annak a helyét foglalja el. A methylalkohol szerkezete nem lehet tehát más, mint $H—C\begin{matrix}/OH \\ -H \\ \backslash H\end{matrix}$ egyszerűbben CH_3OH, ahol az egyik hydrogen atom oxygenhez kapcsolódik és nem közvetlenül a carbon atomhoz.

Az alkoholok tulajdonságai. Fémes natriummal hydrogen fejlesztése mellett alkoholatokká alakulnak át:

$$2C_2H_5OH + 2Na = H_2 + 2C_2H_5ONa$$

Az alkoholok hydroxyd csoportja phosphor halogenek segítségével könnyen helyettesíthető halogennel:

$$3CH_3OH + PCl_3 = 3CH_3Cl + H_3PO_3$$

Az alkoholok vízelvonószerekkel aethereket alkotnak:

$$2C_2H_5OH + H_2SO_4 = H_2O + C_2H_5\,O\,C_2H_5$$

Az alkoholok savakkal estereket képeznek:

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 = H_2O + \underset{\text{aethylkénsav}}{C_2H_5\,O\,HSO_3}$$

Az alkoholsornak négy első tagja folyadék; az 5—11 carbon atomot tartalmazó tagok olajos, kellemetlen szagú folyadékok,

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

végül a sornak magasabb tagjai 15 C°-nál szilárd és szagtalan testek.

Az alkoholok előállítása. *Primaer* alkoholok előállíthatók: aethyljodid és vizes ezüstoxyd oldatából:

$$C_2H_5J + Ag(OH) = C_2H_5OH + AgJ$$

Alkyljodidok vízben való főzésével, miáltal egy molekula JH válik le; pld.:

$$C_2H_5J + H_2O = HJ + C_2H_5OH$$

Alkoholatokból víz segítségével:

$$C_2H_5ONa + H_2O = NaOH + C_2H_5OH$$

Aldehydekből natriumamalgam segítségével:

$$CH_3COH + H_2 = C_2H_5OH$$

Az alkoholok képződhetnek cukrokból is erjedési folyamatok útján; így pld. szőlőcukorból képződik CO_2 és aethylalkohol, azonkívül keletkezhetik alkohol glycerinből és egyes hasadó gombák által okozott erjedés folytán.

Secundaer alkoholok a ketonok reductiojánál képződnek:

$$\underset{\text{aceton}}{CH_3\,CO\,CH_3} + H_2 = \underset{\text{másodl. propylalkohol}}{CH_3\,CHOH\,CH_3}$$

Képződhetnek aldehydekből és magneziahalogenalkylből:

$$CH_3COH + Mg{<}\overset{CH_3}{J} = CH_3{-}\overset{\overset{O{-}Mg{-}J}{/}}{\underset{\underset{H}{\backslash}}{C}}{-}CH_3$$

A keletkezett additiós termék két molekula vízzel adja a másodlagos alkoholt:

$$2CH_3{-}\overset{\overset{O{-}Mg{-}J}{/}}{\underset{\underset{H}{\backslash}}{C}}{-}CH_3 + 2H_2O = MgJ_2 + Mg(OH)_2 + CH_3{-}CHOH{-}CH_3$$

Tertiaer buthylalkohol előállítható isobuthylalkoholból, conc. kénsav segítségével, mikor is mint közbeeső termék isobuthylen képződik:

$$\overset{CH_3}{CH_3}{>}C\boxed{H}{-}CH_2\boxed{OH} + H_2SO_4 = \overset{CH_3}{CH_3}{>}C{=}CH_2 + H_2O$$

Az isobuthylen higított kénsavval nyomás alatt vizet vesz fel és belőle tertiaer alkohol képződik:

$$\overset{CH_3}{CH_3}{>}C{=}CH_2 + H_2O = \overset{\overset{CH_3}{\backslash}}{\underset{\underset{CH_3}{/}}{CH_3{-}C{-}OH}}$$

Tertiaer alkoholok képződnek továbbá fém, alkylhalogen és keton egymásra való hatása útján:

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CO + Mg<\!\!\begin{matrix}J\\CH_3\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\diagdown\\CH_3-C-O-Mg-J\\CH_3\diagup\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}CH_3\diagdown\\CH_3-C-O-Mg-J\\CH_3\diagup\end{matrix} + H_2 = Mg<\!\!\begin{matrix}OH\\J\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3\diagdown\\CH_3-C-OH\\CH_3\diagup\end{matrix}$$

Ez a *Grignard-féle reactio* savchloriddal is keresztülvihető.

A methylalkohol (faszesz: CH_3OH) színtelen folyadék, mely 65 C^0-nál forr; vízzel minden arányban keveredik, nagyon jól oldja a zsírokat, gyantákat és az aetherikus olajokat. Világoskék lánggal ég. Az emberi szervezetre veszélyes, mert vakságot idéz elő, sőt sok esetben halált is okozhat. Firnis készítésére és aethylalkohol denaturálására használják. A festékipar dimethylanilint készít belőle. A tiszta methylalkohol jóddal és kálilúggal nem adja a jodoform reactiót.

A methylalkohol előfordul többek között a *Juniperus sabina*, a *Cupressus sempervirens*, a *szegfü*, az *Eukalyptus olajokban*, de előfordul füvekben és falevelekben is. Mint benzoesavas methylester előfordul a *Polianthes tuberosa* olajában és a szegfü olajban, míg mint salicylsavas methylester a *Gaultheria* olajának képezi a fő alkotórészeit. Ez a methylester különben igen sok növény virágolajában megtalálható. Mint anthranylsavas methylester a *narancsvirág* és az *édes narancshéj olajában* fordul elő. A fa száraz destillátiójánál 1% mennyiségben képződik; a lignin anyagok bomlása folytán jön létre és átmegy az alifás kátrányba. A lepárlásnál vigyázni kell arra, hogy a hőmérséklet az 500 C^0-ot ne haladja meg; az átdestillált nyers terméket, a faecetet, amely a methylalkoholon kívül ecetsavat, acetont és ecetsavas methylestert is tartalmaz, szódával vagy $Ca(OH)_2$-al felfőzzük, miközben a CH_3OH átdestillál. Amerikai kisérletek azt mutatják, hogy a különböző lombfák száraz destillatiójánál nyert methylalkohol mennyiségek szíjács és gesztnél átlagban véve a nyers faszesznek 1·5—2%-át képezik (a bükknél 1·87%, a nyírnél 1·5%, a Fraxinus excelsiornál 2%). Az indiai fák lepárlásánál nyert methylalkohol mennyisége valamivel kisebb (0·96—1·84% között mozog). A methylalkohol százalékos mennyisége a fa súlyának az amerikai tölgynél, bükknél és égernél szintén 0·86—2·02% közötti mennyiségben változik.

Mesterségesen előállítható még, ha a methyljodidot sok vízzel főzzük:

$$CH_3J + H_2O = HJ + CH_3OH$$

Újabban a Badenische Anilin- und Sodafabrik igen nagy

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

mennyiségben magasabb nyomás és hőmérséklet alkalmazása mellett szénmonoxyd katalytikai reductiójával állítja elő. Ennél az eljárásnál a reactio hőmérséklete 300—600 C° között van, a nyomás pedig 50 athmosphaeránál nagyobb. Az ez úton nyert methylalkohol még az amerikai olcsó faszesznél is olcsóbb.

Az aethylalkohol (borszesz: C_2H_5OH) színtelen, mozgékony folyadék, mely vízzel minden arányban keveredik, a keveredés után azonban térfogatcsökkenés mutatkozik. 78 C°-nál forr, —130·5 C°-nál fagy. Meggyujtva gyenge, kékesen világító lánggal ég. Jól oldja a gyantákat és az aetherikus olajokat. Belőle készítik a lakkokat és firniszeket, továbbá a chloroformot, chlorált és jodoformot.

Ipari célokra methylalkohollal és pyridinnel denaturálják.

A természetben kész állapotban csak nagyon kis mennyiségben található: így a cukorbetegek vizeletében, az *Umbelliferák* termésében stb.; meg kell azonban jegyezni, hogy a növényvilágban a CH_3OH-al szemben jelentéktelen szerepe van. Képződik mindenhol, ahol cukortartalmú nedvek erjedésnek indulnak.

Az ilyen cukrot tartalmazó nedvek az erjesztősejtekben *(Saccharomyces cerevisiae, Saccharomyces ellipsoideus)* előforduló enzymek által alkoholra és széndioxydra bomlanak. Ilyen bomlékony cukor a szőlőcukor: $C_6H_{12}O_6$. A bomlás folyamata a következő:

$$C_6H_{12}O_6 = 2CO_2 + 2C_2H_5OH$$

Azonban az erjedésnél nemcsak aethylalkohol, hanem glycerin, borostyánkősav, továbbá amyl- és propylalkohol is képződik. Ezek a magasabb C atomszámmal bíró alkoholok a cukros oldatban előforduló fehérje testekből erednek.

Ha a növényeket oxygenmentes térbe helyezzük, akkor CO_2 fejlesztése mellett C_2H_5OH is keletkezik. Ezt a jelenséget *intramolekuláris lélegzésnek* nevezték el, amely alapjában véve azonos az alkoholos erjedéssel. Ha a lélegzésnél elég O áll rendelkezésre, akkor a normális lélegzési folyamat játszódik le, amelynél végeredményben CO_2 és víz képződik, ha ellenben nincsen elég oxygen, vagy teljesen hiányzik, abban az esetben az organikus anyag elégése nem lesz teljes, hanem $C_2H_5OH + CO_2$ képződik. Az újabb elméletek szerint (Kostytschew, Palladin) a növények normális lélegzési folyamatainál nem történik meg közvetlenül a szerves anyag elégése, hanem átmenetileg közbenső termékek keletkeznek és ezek mennek át az elégési processuson,

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

ha elegendő O áll rendelkezésre. O hiányában a közbeeső termékek tökéletlen elégése szolgáltatja a C_2H_5OH-t és CO_2-t.

A Sacharomyceseken kívül más gombafajok is képezhetnek erjedés útján aethylalkoholt. Ilyen a *Mucor circinelloides, M. javanicus, M. erectus.* Kevésbbé erős erjedést okoznak a *Mucor racemosus, Rhizopus tonkinensis* és a *R. japonicus.*

Az aethylalkohol előállítása. Gyárilag az alkoholt keményítőt tartalmazó növénymagvakból állítják elő úgy, hogy a keményítőt először cukorrá alakítják át, azután megerjesztik és destillatioval raffinálják. Így készül az alkohol rozsból, kukoricából és burgonyából. Alkoholtartalmú italok destillatio nélkül is készülhetnek, mint pld. a sör és a bor.

Alkohol előállítása keményítőt tartalmazó anyagokból, erjesztés és destillatio segitségével. Keményítőt tartalmazó nyersanyagok a burgonya, kukorica, rozs, rizs stb. Mivel a keményítő nem erjed, először el kell cukrosítani. A cukrosítást a *diastase* nevű enzymmel végezzük. Ez az enzym nagyobb mennyiségben a csirázó árpában fordul elő s itt az árpa keményítőjét *dextrinné*, végül pedig *maltosévá* ($C_{12}H_{22}O_{11}$) alakítja át; ez az erjesztőben lévő *maltase* enzym hatása alatt két molekula *szőlőcukorrá* bomlik, mely már erjeszthető.

A diastase íztelen és szagtalan anyag, amelynek chemiai összetétele ismeretlen; leggyorsabban 45—55 C° között alakítja át a keményítőt cukorrá. A diastasét úgy állítják elő, hogy árpát csiráztatva *malátát* nyernek, mely nagy mennyiségben diastasét tartalmaz. A csiráztatást 15 C°-nál sötétben, az úgynevezett *pneumatikus csiráztatóban* végzik oly módon, hogy az árpát vékony rétegekben helyezik el, amíg a csira 1 cm hosszúságot nem ért el. Az eközben keletkezett CO_2-ot vizes meleg levegővel szorítják ki. A keletkezett malátát megszárítják és porrá őrlik.

Ha az alkohol *rozsból készül*, akkor a rozst finomra őrlik és a nyert liszt súlyának egyharmadát kitevő malátamennyiséggel 50—60 C°-os vízben összekeverik. Ennél a hőmérsékletnél a maláta teljesen elcukrosítja a keményítőt.

Ha *burgonyából* készül az alkohol, úgy a növénysejteket először szét kell roncsolni, hogy a diastase a keményítőhöz juthasson. A burgonyát kazánokban 3 atm. nyomás mellett péppé alakítják és ezt a pépet gőzzel kádakba fújják ki, ahol a lehülés után történik malátával az elcukrosítás.

Az elcukrosodott anyag képezi a *cefrét*, melyet erjeszteni kell. Az erjesztést a *Saccharomyces cerevisiae* nevezetű gombával végzik, mely gyorsan szaporodik és a glykosét a benne lévő *zymaze enzymcsoport* segítségével alkohollá alakítja át. Az erjesztőben előfordul még a maltase is, mely a maltoset vízfelvétel mellett két molekula glukoséra bontja:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6$$

és ezt a glukosét erjeszti most már el a zymase enzym csoport.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Ilymódon az egész maltose erjedésnek indul. Az erjedésnél fellépő hőmérséklet ne legyen magasabb 30 C°-nál és ezért szükség esetén hűtésről is kell gondoskodni. Az erjedésnél képződnek a már előbb említett magasabb buthyl- és amylalkoholok, melyek másnéven mint *kozmás olajok* ismeretesek. Az erjedés négy nap alatt befejeződik, ezután a cefrét ledestillálva nyerik a 40—60% alkoholt tartalmazó *pálinkát*. Ha pedig a pálinkát destilláljuk, úgy a 70—90°-os *spiritust* s ha végül ezt destilláljuk, a *tulajdonképeni alkoholt* nyerjük, melynek alkoholtartalma 90%-nál nagyobb.

Mivel ilymódon csak hosszadalmas eljárással állítható elő conc. alkohol, azért ehelyett az úgynevezett *oszlopos szerkezetű berendezést* használják, amellyel egyszeri destillátióval is már 96%-os alkohol nyerhető. Azonban az ilyen alkohol még mindig tartalmaz buthyl- és amylalkoholt, ezeket csak fractionálással és fűz- vagy hársszén alkalmazásával lehet eltávolítani. A faszén ugyanis ezen kozmás olajokat magába szívja. Az utóbbiakat sok esetben oxydáló anyagokkal távolítják el.

Még a legtisztább kereskedelmi alkohol is tartalmaz vizet, melyet olymódon távolítunk el, hogy az alkoholt felforraljuk és apró fémes Ca forgácsokat adunk hozzája.

A cefre destillatiojánál visszamaradt anyag sok fehérjét tartalmaz; állati takarmánynak használják fel.

Cukortartalmú nedvek erjesztése és destillatiója által állítják elő a *rumot* és a *gyümölcspálinkát*. A rum a cukornád melassze erjedésénél képződik, ha erjedés után a cefrét destillálják. A gyümölcspálinkát legtöbbnyire szilvából készítik. A szilvát nagy edényekbe helyezik, ahol egynéhány hét alatt erjedésnek indul. Az erjedés lefolyása után a cefrét destillálják. Egyszeri destillálással a gyenge, kétszeri — esetleg háromszori — destillálással pedig az erős szilvóriumot nyerik. A gyenge pálinkák 20—30%, az erősek 40—60% alkoholt tartalmaznak.

Szeszes italok készítése, melyek destillatió nélkül használtatnak. Ezek a szeszes italok a *bor* és a *sör*. A sör árpából készül. Az árpát csiráztatják, a csirázás után megszárítják és aszalják. A gyengébben aszalt maláta jobban cukrosítja a keményítőt, az erősen aszalt pedig a sörnek jó ízt és szép színt ad. Ezt az aszalt árpát porrá őrlik, 50—60 C° között vizet adnak hozzá, mire a *diastase* az árpa keményítőjét cukorrá alakítja át. Az oldatot az elcukrosítás után átszűrik, miáltal a sörlé megtisztul. Ebbe a sörlébe teszik a *komló (Humulus lupulus)* megtermékenyítetlen virágját, mely keserű anyagokat és gyantát tartalmaz. Két órai főzéssel elérik azt, hogy a sörlé a komló ízét és kellemes zamatját felveszi. A főzés után az oldatot malátaszűrőn szürik át, lehűtik és végre erjesztik. A lehűtés céljából a folyadékot olyan edénybe vezetik, melybe háromszögalakú hűtőtestek vannak elhelyezve; ezeken hideg víz folyik keresztül.

Lehűtés után a sörléhez erjesztőt adnak. Az erjesztést úgy szabályozzák, hogy a sörléhez kivülről spórák ne juthassanak, de a keletkezett CO_2 eltávozhassék. 10—14 nap múlva a főerjedés befejeződött. A folyadék felszínén és az erjesztőedény belsejében sok erjesztő képződik. A felső erjesztő adja az *élesztőt*, melyet általánosságban tészták kelesztéséhez használnak. Az erjesztett folyadékot szűrik és hordókba rakják, ahol 0—3 C°

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

között 5—6 hónap alatt utóerjedésen megy keresztül. A kész sör csak akkor palackozható, mikor ez az erjedés befejeződött.

A magyar sörök 3—4%, a német sörök 5% alkoholt tartalmaznak.

A bor képződése. Ha a musttól a levegőt nem zárjuk el, erjesztősejtek kerülnek bele, melyektől a must erjedésnek indul. (Az erjesztéshez rendszerint nem adnak erjesztőt, mert a levegőből elég kerül a mustba.) Az erjedés befejezése után, ha a bor tisztátalan, úgy még derítik; ha pedig tiszta, akkor megfelelő pincekezeléssel iható borrá alakítják át. Ha a bor derítéssel nem tisztítható meg, az esetben destillálással *cognacot* készítenek belőle.

A német borok 6—8%, a magyar borok 12%, az aszú és délvidéki borok 18—20% alkoholt tartalmaznak.

Az aethylalkoholt tisztán mesterséges úton is előállíthatjuk, ha az aethyljodidot sok vízzel főzzük:

$$C_2H_5J + H_2O = HJ + C_2H_5OH$$

Ipari célokra methylalkohollal és pyridinnel denaturálják. Az alkohol a jodoformreactioval mutatható ki.

Már régóta tudják, hogy a cellulose ($C_6H_{10}O_5$), vagy pedig a fűrészpor conc. savak hatása alatt erjeszthető cukorrá alakul át, ennek erjedésével viszont aethylalkohol keletkezik. Gyárilag azonban ez az eljárás eddig nem volt gazdaságos, mígnem a háborús szükségszerűség olyan eljárásokat fejlesztett ki, amelyekkel az eddig hasznavehetetlen fűrészport ma már gazdaságosan lehet szesszé átalakítani.

A *Classen*-féle eljárással a fűrészport 7 atm. nyomás alkalmazása mellett 165 C°-on 40 percig kénessav hatásának teszik ki, mikoris a fa szénhydrátjainak egy része elerjeszthető cukorrá alakul át. Az elcukrosított fűrészport vízzel kilúgozzák és a cukoroldatot közömbösítik. A közömbösítés és anorganikus tápsók hozzáadása után az oldatot erjesztővel elerjesztik. Az erjedés befejezése után az alkoholt oly berendezésekben, mint aminők a gabonaszesz előállításánál használatosak, eldestillálják. Ezzel az eljárással már sikerült 100 kg. száraz fűrészporból 8—11 liter alkoholt előállítani.

Windesheim-Dornkraat-féle eljárásnál a fűrészport fémsók jelenlétében erősfalú edényekben, 7—8 atm. nyomás alkalmazása mellett, híg sósavval 20—30 percig hevítik. Az elcukrosított anyag erjesztése és feldolgozása hasonlóan történik, mint a Classen-féle eljárásnál.

A normális propylalkohol ($CH_3CH_2CH_2OH$) kellemes szagú folyadék, mely 96 C°-nál forr. Előfordul a kozmás olajokban, amelyektől fractionálással választható el. Vizes oldatból $CaCl_2$ vagy K_2CO_3 segítségével választható le. A *Bacterium aceti* oxydálja és propionsav képződik belőle.

Az isopropylalkohol ($\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CHOH$) színtelen, 82 C°-nál forró folyadék. Szaga acetonra emlékeztet és oxydálva acetont

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

ad. A Scillain glucosidából válik le. Előállíthatjuk, ha az acetont vizes oldatban natriumamalgammal reducáljuk.

A butylalkohol négy isomer alakban fordul elő. Ezek közül fontosabbak:

a normális butylalkohol ($CH_3CH_2CH_2CH_2OH$) kellemetlen szagú folyadék, mely 117 C°-nál forr. Előfordul az *Anthemis nobilis* olajában. Képződik glycerinből és szőllőcukorból a *Bacillus butyricus* hatására, hasonlóképen mannitból, nádcukorból, malátacukorból, tejcukorból, arabinoseból, keményítőből stb. a *Bacillus orthobutyricus* hatására.

Az isobutylalkohol ($\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH—CH_2OH$) előfordul az Eucalyptus amygdalinában, azután a kozmás olajokban, mely esetben a valin aminósavból képződik az erjedésnél.

Az amylalkohol ($C_5H_{11}OH$) nyolc isomer alakban ismeretes. Fontosabbak:

a primaer normális amylalkohol ($CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$) 138 C°-on forró folyadék, melyből oxydatio által valeriansav képződik.

Az isoamylalkohol ($\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH—CH_2—CH_2OH$) színtelen, olajos, nagyon kellemetlen szagú folyadék, mely vízzel nem keveredik és 131 C°-nál forr. A kozmás olajokban fordul elő és az erjedésnél a leucin aminósavból képződik. Ha azonban az erjedést *Saccharomyces ellipsoideus* segítségével idézik elő, úgy ez esetben állítólag nem képződik.

A kozmás olajok között*) előfordul:

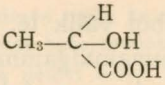
az activ amylalkohol ($\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}>C<\begin{matrix}H\\CH_2OH\end{matrix}$) melynek három isomer alakja van. A három isomer alak abban különbözik egymástól, hogy az egyik a poláris fényt jobbra, a másik balra forgatja, a harmadik pedig nincs hatással a poláris fényre.

Az asymmetrikus carbonium elmélete.

Az organikus vegyületek között nagyon sok activ, azaz olyan van, amely a polarizált fényre reagál. Ezt a jelenséget azoknál az organikus vegyületeknél észlelhetjük, amelyeknél *egy carbon atomhoz négy különböző atomcsoport van kötve.* Ilyen pld. az előbbi fejezetben említett amylalkohol, az oxypropionsav ($CH_3CHOH—COOH$), vagy szemléltetőbben:

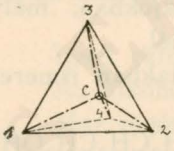
*) Az erjedésnél képződő magasabb molekulasúllyal bíró alkoholok képezik az ú. n. kozmás olajat.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

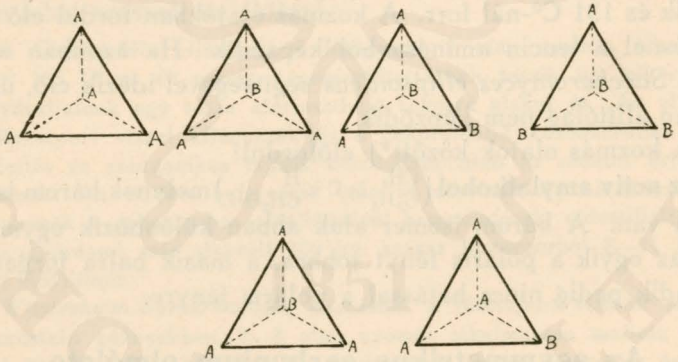


Az ilyen carbon atomot *asymmetrikus carbon atomnak* nevezték el. Az asymmetrikus carbon atomot tartalmazó vegyület a poláris fényt vagy balra, vagy jobbra forgatja; ha egy irányban sem forgatja, akkor két egyenlő mennyiségű balra- és jobbra forgató anyagból áll. Ezeket a jelenségeket a rendes structurképletekből nem magyarázhatjuk meg, mert az atomoknak a térben való elhelyezkedésével vannak szoros összefüggésben.

Vannak testek, melyek térbeli képe egymáshoz képest olyan elhelyezkedésű, mint valamely tárgy és annak tükörképe. Ha ilyen esetben a tükörképet az eredeti test fölé toljuk, a tükörkép olyan helyzetbe hozható, hogy a megfelelő pontjaival pontosan fedi az eredeti test megfelelő pontjait. Vannak azonban olyan testek is, amelyek egymáshoz képest olyanok ugyan, mint valamely tárgy s annak tükörképe, de a tükörkép semmiféle helyzetben sem hozható az eredeti fölé úgy, hogy a megfelelő pontjaik fedjék egymást. Képzeljünk egy tetraeder közepébe egy C atomot elhelyezve, a



16. ábra.



17. ábra.

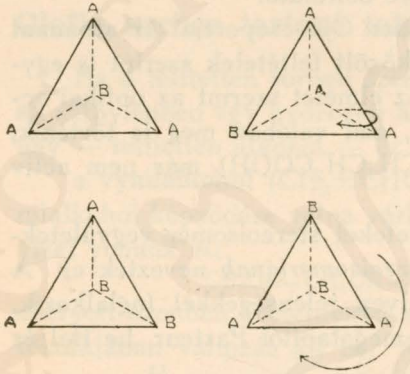
C atom négy értékűsége pedig legyen a tetraeder négy csúcsa felé irányítva (16. ábra). Ha egy ilyen carbon atomhoz 4—3, vagy 2 egyforma gyököt vagy atomot kötünk, akkor mindig olyan testeket kapunk, amelyek egymás fölé helyezhetők oly módon, hogy megfelelő pontjaik fedjék egymást.

Ezt szemlélteti a 17. ábra, amelyen az egyértékű atomokat vagy gyököket *A*-val és *B*-vel jelöltük, vagyis olyan esetet vet-

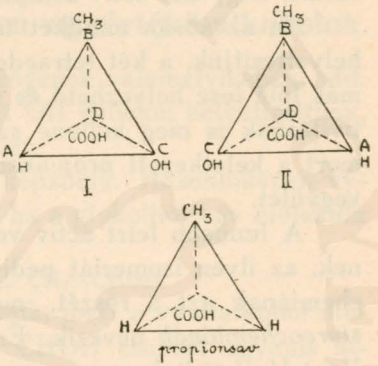
© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

tünk, ahol a C atomhoz kétféle gyök (vagy atom) kapcsolódik, a lehető helyzetek mindegyikét feltüntetve (a C atom nincs ábrázolva). Az így kapott tetraederek bármelyike olyan tükörképet ad, mely az eredeti test fölé hozható úgy, hogy az azonos betűvel jelzett csúcsok (azonos atomok vagy gyökök) egymást födjék.

Ha például a második és harmadik tetraeder mellé felrajzoljuk azok tükörképeit (18. ábra), láthatjuk, hogy a tükörképek egyszerűen a nyíl irányába történő forgatással már oly helyzetbe hozhatók, hogy ha az eredeti képek fölé helyezzük őket a megfelelő pontok egymásra esnek.



18. ábra.



19. ábra.

Hasonló példát hozhatnánk fel oly esetre is, ha a C atom négyértékűsége három különféle atommal vagy gyökkel van lekötve.

Ha azonban a tetraeder csúcsaira négy különböző atomot vagy gyököt helyezünk, akkor olyan testet kapunk, amely a tükörkép fölé nem helyezhető a közölt feltételeknek megfelelőleg.

Látjuk a 19. ábrából, hogy az I. tükörképe a II. nem helyezhető az I. fölé úgy, hogy A-A-val, B-B-vel, C-C-vel és D-D-vel essék össze. Ha mármost a carbon atomot a tetraeder közepébe képzeljük elhelyezve és a tetraedert egy symmetriasíkkal ketté kellene osztanunk, azt tapasztalnók, hogy ilyen symmetria nem létezik. Ezért nevezték el az ilyen carbon atomokat asymmetrikus carbon atomoknak.

Az asymmetrikus *oxypropionsavnak* (tejsav) ($CH_3CHOH\,COOH$) a polarizált fénnyel szemben tanusított magatartásából kifolyólag három alakját különböztetjük meg. Az

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

ábrabeli tetraedereken felismerhetjük a két activ alak közötti különbséget.

Az I. és II. testek a közölt követelményeknek megfelelőleg nem helyezhetők egymás fölé, tehát az atomok a molekulában mindegyiknél másképen vannak elhelyezve. Ha az I. számú kép a *balraforgató* változatot jelzi, akkor a II. számú nem lehet más, mint a *jobbraforgató* változat. Az oxypropriónsav *inactiv alakja* pedig úgy keletkezik, hogy egyenlő mennyiségű jobbra- és balraforgató anyag egyesül egymással és azért ez a poláris fénnyel szemben közömbös, azt sem jobbra, sem balra nem forgatja el. Ez az inactiv alak az úgynevezett *racemikus alak*, melyre jellemző, hogy két activ componensre bontható.

Ha az ábrán mindkét tetraeder OH csoportját H atommal helyettesítjük, a két tetraeder a közölt feltételek szerint is egymás fölé lesz helyezhető és így az elmélet szerint az optikai activitásnak is meg kellene szűnni, ami valóban meg is történik, mert a keletkezett *propionsav* (CH_3CH_2COOH) már nem activ vegyület.

A fennebb leírt activ vegyületeket stereoisomer vegyületeknek, az ilyen isomeriát pedig *stereoisomeriának* nevezték el. A chemiának azt a részét, mely ilyen jelenségekkel foglalkozik, *stereochemiának* nevezik. Ennek megalapítói Pasteur, Le Bel és Vant Hoff voltak.

Az egy asymmetrikus carbon atommal bíró vegyületeknek teljesen azonos a phisikai és chemiai tulajdonságuk; különbség közöttük csak a polarizált fénnyel szemben tanusított viselkedésükben mutatkozik. A balraforgató modificatiót *l*-lel, a jobbraforgatót *d*-vel, a racemmikus inactivot pedig *dl*-lel szokás jelezni.

Ha valamely vegyület két egymástól eltérő asymmetrikus carbon atomot tartalmaz, akkor az optikai isomeriák száma 2^2, n carbon atom esetén 2^n. Ha pedig egy vegyületben egyforma asymmetrikus carbon atomok lépnek fel, úgy két egyenlő carbon atom esetén a stereoisomeriák száma három és pedig egy balraforgató egy jobbraforgató isomeria, továbbá egy inactiv isomer alak, mely activ componensekre nem bontható, mivel benne az inactivitás intramolekuláris compensatión alapszik. (Lásd a borkősavat és a többértékű alkoholokat.)

Magasabb molekulasúlyú telített alkoholok. A magasabb molekulasúlyú alkoholok közül:

a **hexylalkohol** ($CH_3(CH_2)_4CH_2OH$) mint ester a Dryopteris Filix masban fordul elő;

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

a hexenol ($C_6H_{12}O$) pedig a japáni Dryopteris, az Eucalyptus amygdalina olajában fordul elő;

a normális octylalkohol mint ester a Heracleum-félékben található.

A cethylalkohol ($C_{16}H_{33}OH$) mint palmitinsavas ester ($C_{16}H_{33}—O—C_{15}H_{31}CO$) a bálna zsírjában fordul elő.

A cerylalkohol ($C_{26}H_{53}OH$) mint cerotinsavester a kínai viaszban mint palmitinsavas ester a carnauba viaszban fordul elő.

A myricylalkohol ($C_{30}H_{61}OH$) mint ilyen előfordul a méhviaszban és mint cerotinsavas ester ($C_{30}H_{61}O—C_{26}H_{53}CO$) a carnauba viaszban.

Olefin sorhoz tartozó telítetlen egyértékű alkoholok.

Ha a telítetlen sorbeli szénhydrogenek valamelyikében, pld. az aethylenben egy hydrogen atomot OH gyökkel helyettesítünk, úgy — telítetlen alkohol — ez esetben:

a **vynilalkohol** ($CH_2=CHOH$) képződik. Hasonlóképen vynilalkohol képződése volna várható, ha a glykolból egy molekula vizet vonunk el:

$$CH_2OH—CH_2OH—H_2O = CH_2=CHOH$$

ehelyett azonban acetaldehyd képződik, mert a vynilalkohol molekulájában változás áll be. A $C=CHOH$ csoport ugyanis átalakul $C{<}^{H}_{=O}$ csoporttá és így acetaldehyd ($CH_3—C{<}^{H}_{=O}$) jön létre. Ez az úgynevezett *Erlenmeyer-féle jelenség*, amely abból áll, hogy az OH gyök lazán van a kettősen kötött carbon atomhoz kötve és ezért a molekula belsejében könnyen intramolekuláris változás állhat be. A vynilalkohol leszármazottak közül a neurin ismeretes.

A neurin $CH_2=CH—N{<}^{(CH_3)_3}_{OH}$ csak oldatban ismeretes és nagyon mérges anyag, mely az agyban, a vérben és a mellékvesében fordul elő. *Cholin* rothadásánál képződik. Előállítható trymethylaminból és aethylenbromidból:

$$N(CH_3)_3 + CH_2{<}^{Br}_{CH_2}—Br = Br—N{<}^{CH=CH_2}_{CH_3}_{CH_3}_{CH_3} + HBr$$

mikor ezüst hydroxyd hatása alatt egy molekula HBr leválik és OH gyök lép be a vegyületbe.

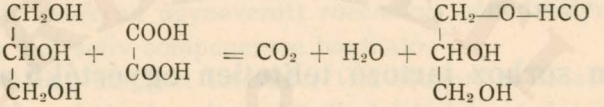
Az allylalkohol ($CH_2=CH—CH_2OH$) primaer alkohol, amit az is bizonyít, hogy oxydatioval acroleint ($CH_2=CH—C{<}^{H}_{=O}$) ad,

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

amely aldehyd reactiókat mutat. Az allylalkohol szúrós szagú folyadék, mely vízben oldódik, 97 C°-on forr és telítetlen voltánál fogva jódot és brómot vesz fel. Belőle levezethető az *allylsulfid* (CH_2=CH—CH_2—S—CH_2—CH=CH_2), melyet olyan kénhydrogennek képzelhetünk, amelyben a két hydrogent két allylgyökkel helyettesítettük.

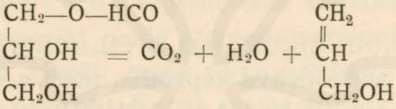
Az allylalkohol megtalálható a hagyma olajában és a nyers faszeszben.

Mesterségesen glycerin és oxalsav destillatiójával állítható elő:



glycerinmonoformiat

A hevítésnél az oxalsav egy molekula CO_2-ot veszít és hangyasavat képez, mely glycerinnel egy monoformiatot (vagy monoformint) ad. A monoformin hevítés folytán bomlik, víz és CO_2 leadása közben allylalkoholt képez:



Magasabb molekulasúlyú telítetlen alkoholok.

A geraniol ($\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$>C=CH—$CH_2$—$CH_2$—C≤$\begin{matrix}CH_3\\CH—CH_2OH\end{matrix}$) színtelen, olajos folyadék, mely 230 C° körül forr és nem activ. Oxydatiója által képződik a *cytralaldehyd*.

Előfordul 30—40%-ig a citromolajban, a pálmarózsa olajban és mint ecetsav ester az Eucalyptus olajában. Előállítása pálmarózsa olajból történik, melynek 50%-át képezi.

A cytronellol ($C_{10}H_{19}OH$) activ vegyület jobbraforgató modificatiója a citromolajban, a balraforgató pedig a rózsaolajban fordul elő.

A linallol ($C_{10}H_{17}OH$) tertiaer alkohol, mely a geraniollal isomer. Előfordul a narancsvirágolajban és a rózsaolajban. Optikailag activ vegyület.

A felsorolt alkoholok összefüggésben vannak a terpenekkel és nagyon könnyen átalakulnak cyklusos vegyületekké, melyekhez az aromás terpenek tartoznak.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Az acethylen sorhoz tartozó telítetlen egyértékű alkoholok.

Ide tartozik a *propargylalkohol* ($CH{\equiv}C{-}CH_2OH$). Nagyon kellemes szagú folyadék, mely ezüsttel robbanékony csapadékot ad. Ez azért van, mert a $-C{=}C-$ csoportot tartalmazza.

A többértékű alkoholokról, az alkoholokkal kapcsolatos egyéb vegyületekről az I. rész második felében lesz szó.

ALDEHYDEK.

Telített aldehydek.

Ha primaer alkoholokat mérsékelten oxydálunk, aldehydeket nyerünk.

$$CH_3CH_2OH + O = H_2O + CH_3C{<}^{H}{=}O$$
acetaldehyd

Az oxydationál nem a CH_3 csoportbeli hydrogenek távolíttatnak el, hanem a CH_2OH csoport hydrogenjei, mert egy organikus vegyület oxydatiója annál a carbon atomnál történik, ahol az O vagy OH csoport már meg van, vagyis azon a helyen, ahol már az oxydatio megkezdődött.

Az acetaldehyd structurája vagy $CH_3C{<}^{H}{=}O$, vagy $CH_3{-}C{-}OH$ lehet. A második feltevés már azért is valószínűtlen, mert vagy egy kétértékű carbon atomot, vagy két szabadértékűséget tételez fel. Azonkívül a $-C-OH$ csoport jelenléte mellett aldehydekből aethereket kellene kapni, melyek azonban aldehydekből nem állíthatók elő. Ha továbbá az aldehydekben a $-C-OH$ csoport foglalna helyet, akkor PCl_5 hatása alatt ki lehetne cserélni az OH gyököt chlorral. A valóságban azonban PCl_5 hatás alatt nem egy OH gyök cseréltetik ki chlorral, hanem egy oxygen atom két Cl atommal, tehát az aldehyd gyökben az oxygen kétértékűséggel kapcsolódik egy carbon atomhoz. Mivel az aethylalkohol oxydatiojánál a CH_3 csoport változatlan marad, az acetaldehyd összetétele nem lehet más, mint $CH_3{-}C{<}^{H}{=}O$.

Az összes aldehydeket a $-C{<}^{H}{=}O$ *csoport jellemzi.*

Az aldehyd sornak első tagja a formalaldehyd ($HC{<}^{H}{=}O$), mely methylalkoholból képződik. Az aldehydsor következő tagja

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

az acetaldehyd ($CH_3C{\overset{H}{=}}O$), mely aethylalkoholból állítható elő. A harmadik a propylaldehyd ($CH_3CH_2C{\overset{H}{=}}O$) és így tovább.

Az aldehydek tulajdonságai. Az aldehydek könnyen vesznek fel különböző atomokat és atomcsoportokat, mert erős additiós tulajdonságúak.

Ha aldehydet vízmentes HCN-el hozunk össze és egy csepp vizet és K_2CO_3-ot adunk hozzá, akkor a CN gyök az aldehydbe lép:

$$CH_3C{\overset{H}{=}}O + HCN = CH_3C{\overset{OH}{\underset{CN}{-H}}}$$

A keletkezett cyanidot elszappanosítva, egy oxysavat nyerünk:

$$CH_3C{\overset{OH}{\underset{CN}{-H}}} + H_2O = NH_3 + \underset{\text{oxysav}}{CH_3CHOH\,COOH}$$

Natrium hydrosulfittal szép kristályos testeket adnak:

$$CH_3C{\overset{H}{=}}O + NaHSO_3 = CH_3C{\overset{H}{\underset{O-NaSO_2}{-OH}}}$$

amelyekből higított savakkal újból aldehyd képződik.

Az aldehydekben a PCl_5 az oxygent két Cl atommal helyettesíti:

$$CH_3C{\overset{H}{=}}O + PCl_5 = CH_3C{\overset{Cl_2}{<_H}} + POCl_3$$

Ammoniával aldehydammoniát képeznek. Az aldehydammonia előállítható, ha folyékony ammoniát óvatosan acetaldehyddel hozunk össze:

$$CH_3C{\overset{H}{=}}O + NH_3 = CH_3{-}C{<}\overset{HOH}{NH_2}$$

Az aldehydek vízkiválás mellett alkohollal aetherszerű acetalokat képeznek:

$$CH_3C{\overset{H}{=}}O + \begin{matrix} C_2H_5O\boxed{H} \\ C_2H_5\boxed{OH} \end{matrix} = H_2O + CH_3{-}C{\overset{H}{\underset{O-C_2H_5}{\overset{O-C_2H_5}{-}}}}$$

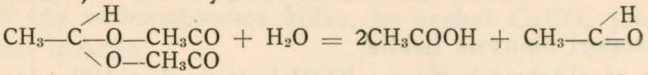
Az acetalok leginkább akkor képződnek, ha alkohol és aldehyd keverékét vízmentes $CuSO_4$-tal hevítünk, vagy ha aldehydet olyan alkohollal keverünk össze, melybe 1% sósavat vezetünk.

Az aldehydek savanhydridekkel acetalokhoz hasonló vegyületeket adnak:

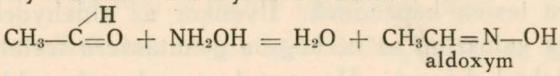
$$CH_3C{\overset{H}{=}}O + \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}{>}O = CH_3{-}C{\overset{H}{\underset{O-CH_3CO}{\overset{O-CH_3CO}{-}}}}$$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

ezek vízzel újból aldehydeket és savakat adnak:

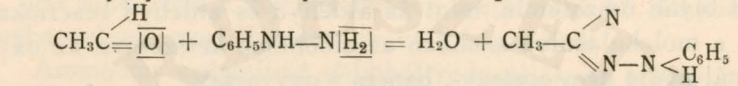


Hydroxylaminnal aldoxymokat adnak:



Az aldoxymek savakkal sókat képeznek, pld. sósavaldoxym ($CH_3—CH=N—OH—HCl$).

Phenylhydrazinnal hydrazonokat kapunk:

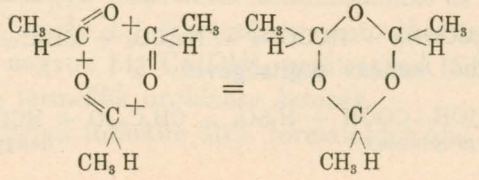


A hydrazonok sósavval hevítve megint komponenseikre bomlanak és ezért a $C{\overset{H}{=}}O$ csoportot a hydrazonok segítségével kémlelhetjük.

Az aldehydek natriumamalgammal vizes oldatban könnyen reducálhatók, amikor is primaer alkoholokat képeznek. A reductio beállhat úgy is, ha aldehyd gőzöket és hydrogengáz keverékét finom, poralakú nickelen vezetjük keresztül.

Az aldehydeknek közös tulajdonságuk, hogy könnyen polymerizálódnak. Ha pld. *acetaldehyd* hosszabb ideig a fény hatásának van kitéve, vagy egy pár csepp conc. kénsavat adunk hozzá, forrás jelensége mellett megváltozik. Az új folyadék 124 C°-nál forr, az analyzis pedig azt mutatja, hogy a vegyület ugyanolyan összetételű, mint az acetaldehyd, de gőzsűrűsége és molekulasúlya háromszor nagyobb. Ez a vegyület a *paraldehyd*, mely higított kénsavval ismét acetaldehydet ad. Mivel e vegyület könnyen alakul vissza acetaldehyddé, nem tételezhető fel, hogy a három molekula acetaldehyd carbon atomjai egymással kötésbe léptek volna, mert akkor a regeneratio nem menne olyan könnyen.

A paraldehydben nem fordulhatnak elő OH gyökök, mivel fémes natriummal nem reagál, tehát a kapcsoló testek csak az oxygen atomok lehetnek. Az acetaldehyd molekulákban az oxygenhez kötött két carbon értékűség közül az egyik felszabadul és a másik aldehyd molekula oxygenjéhez kapcsolódik:



© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A paraldehydnek nincsenek aldehyd tulajdonságai, mert a $C{=}O$ csoport hiányzik belőle.

Ha az aldehydeket conc. KOH hatásának vetjük alá, barna, gyantaszerű testek képződnek. Ilyenkor az aldehydek condenzálódnak és valószínű az is, hogy a gyantaszerű testet több molekula aldehyd képezi. Ha azonban valamely aldehydet — mondjuk acetaldehydet — híg KOH-dal kezelünk, akkor két molekula acetaldehyd új vegyületté egyesül. A keletkezett új vegyület olyan összetételű, mint az aldehyd és aldehyd reactiókat is ad, a molekulasúlya azonban az előbbinek kétszerese, az oxydationál pedig nem ecetsav-, hanem β oxyvajsav ($CH_3CHOH{-}CH_2{-}COOH$) képződik.

Két molekula acetaldehydből a condensált vegyület csak úgy képződhetik, ha az egyik $C{=}O$ csoport megmarad, mert ebből keletkezik az oxydatio folyamán a COOH csoport. A β oxyvajsav CHOH csoportja pedig csak úgy képződhetik, ha az egyik aldehyd methyl gyökéből egy hydrogen átlép a másik aldehyd molekulába és ott oxygenhez kapcsolódik:

$$CH_3C{=}O \qquad CH_3C{=}O$$

és így tovább. Ennek a condensált vegyületnek összetétele nem lehet más, mint:

$$CH_3C(OH){-}CH_2{-}C{=}O$$

mert belőle képződik oxydatioval a β oxyvajsav. E vegyület *aldol* név alatt ismeretes; benne az aldehyd molekulák carbon atomok közvetitésével kapcsolódnak egymással. Az aldol magában foglalja a $C{=}O$ és a CHOH csoportot, tehát alkohol és aldehyd egy időben. Ilyen vegyületek az *aldehydalkoholok*, amelyekről a cukroknál lesz bővebben szó.

Az *aldehydgyanta* nem más, mint több ilyen aldol condensatioból képződött anyag.

Aldehydek előállítása. Az aldehydek előállíthatók: zsírsavas sók és K vagy Na-formiat destillatiojával:

$$CH_3COONa + HCOONa = Na_2CO_3 + CH_3C{=}O$$

Oxysavakból kénsav segítségével:

$$\underset{\text{oxypropionsav}}{CH_3CHOH{-}COOH} + H_2SO_4 = CH_3C{=}O + \underset{\text{hangyasav}}{HCOOH}$$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Olyan vegyületekből is előállíthatók, amelyekben két halogen van egy carbonatomhoz kötve, ha ezeket $CaCO_3$ jelenlétében vízzel főzzük:

$$CH_3CHCl_2 + H_2O = CH_3C\overset{H}{=}O + 2HCl$$

Primaer alkoholok oxydatiojával $Na_2Cr_2O_7$ és kénsav segítségével:

$$CH_3CH_2OH + O = H_2O + CH_3C\overset{H}{=}O$$

Az aldehydek a következőképen mutathatók ki: Alkaliákkal megbarnulnak, mert ilyenkor gyanták képződnek.

Ammoniás ezüstnitrat oldatból reducálják az ezüstöt, mely mint szép fémtükör válik le.

Kénes savval színtelenített fuchsin oldat aldehyd hatására újból megvörösödik.

A formalaldehyd ($HC\overset{H}{=}O$) szúrós szagú gáz, mely —21 C°-nál forr és ennél a hőmérsékletnél kezd polymerizálódni. A víz a formaladehydet elnyeli és így képződik a közismert *formalin*. Ha formalaldehyd vizes oldatát egy exykatorban conc. kénsav fölött tartjuk, akkor a formalaldehyd egy része, mint vízben oldhatatlan, szilárd fehér anyag polymerizálódik.

Ugyanez áll elő, ha a formalaldehyd vizes oldatát forraljuk. A keletkezett polymer test a *trioxymethylen* $(HCOH)_3$. Ha ezt a vegyületet 180 C°-ig hevítjük, újból formalaldehyd képződik belőle. A trioxmethylent fertőtlenítésre használják, mivel hevítve formalaldehyd gázt ad, mely vizes levegőben erős fertőtlenítőszerként működik. Ha a formalint ammoniával lepároljuk, akkor nem aldehyd ammoniák, hanem *urotropin* $[(CH_2)_6N_4]$ képződik. Ez kristályos test, vízben jól oldódik; vizes oldata lúgos. Az urotropin a húgysavat oldja és mert kevés formalaldehyd válik le belőle, vizeletkiválasztó szervek fertőtlenítésére használják.

Legújabban a urotropint igen nagy mennyiségben a gázálarcokban használják, ahol a phosgen mérges gáz lekötése és megsemmisítése a feladata.

A formalaldehyd mészvízzel condensálódik és *formose* keletkezik belőle, amely d, l. fructosét és pentosékat tartalmaz. Ha a condensatio nagyon híg $Ca(OH)_2$ segítségével történik, akkor a condensatiós termékek *arabinose ketosék*.

A kereskedelmi formalin 40% formalaldehydet tartalmaz.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A formalin a fehérjét megkeményíti úgy, hogy vízben oldhatatlan lesz. Az agymasszát pld. kaucsukszerű anyaggá változtatja (agypraeparálás). A formalint fertőtlenítésre és állati készítmények conserválására használják.

Ha formalinban káliszappant oldunk, kiváló fertőtlenítőszer, *a lisoform* keletkezik.

A formalaldehyd a növényi assimilatiónál keletkezik, ahol cukorképződés mellett condensálódik, analytikailag a zöld növényben Kleinnek sikerült kimutatni. Phosphorsavhoz kötve a Picea excelsa és a Lupinus magjában fordul elő.

Képződik, ha methylalkoholt oxydálunk. Az oxydatiót úgy végezzük, hogy methylalkohol gőzöket szívunk egy nehezen olvadó olyan csövön keresztül, amelyben egy vörös rézdróttekercs van. Ezt a tekercset a művelet kezdeténél hevíteni kell.

A formalaldehydet legújabban aethylenből állítják elő úgy, hogy methannal vagy nitrogennel higítják és azután egy 585 C°-ra felmelegített, nehezen olvadó üvegcsövön vezetik keresztül, ahol a levegő O-je által az aethylen formalaldehyddá oxydálódik.

Az acetaldehyd ($CH_3C{\overset{H}{=}}O$) színtelen, sajátságos szagú folyadék, mely vízzel, alkohollal és aetherrel minden arányban keveredik, 21 C°-nál forr; a levegőn ecetsavvá alakítható át. Könnyen polymerizálható, ha közönséges hőmérsékletnél kénsavat adunk hozzá, *paraldehyd* [$(CH_3C{\overset{H}{=}}O)_3$] képződik belőle, mely 124 C°-nál forró, színtelen folyadék. Kevés kénsavval destillálva újból acetaldehyd képződik belőle. Ha azonban az acetaldehydhez jéghűtés mellett kevés kénsavat adunk, úgy kristályos *metaaldehyd* [$(CH_3C{\overset{H}{=}}O)_4$] keletkezik, mely nem adja az aldehydreactiókat. A metaaldehyd mellett azonban mindig képződik kevés paraldehyd is, sőt, ha a hőmérsékletet emeljük, nagy mennyiségben ismét paraldehyd keletkezik.

Az acetaldehyd ammoniával kristályos testet ad, mely mint acetaldehydammoniák ismeretes és vízben könnyen oldódik:

$$CH_3C{\overset{H}{=}}O + NH_3 = CH_3C{\overset{H}{\underset{NH_2}{-}}}OH$$

Az acetaldehyd biológiailag nagy szerepet játszik, miután a cukorfélék erjedésénél különböző alsóbbrendű növények hatása alatt mint közbeeső termék acetaldehyd képződik, mely kellő berendezéssel leköthető. (Lásd alkoholos erjedés.)

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Az acetaldehyd aethylalkohol oxydatiója által nyerhető. Az oxydatiót $Na_2Cr_2O_7$ és conc. H_2SO_4 segítségével végezzük.

Az acetaldehyd a növényvilágban előfordul az ánizsolajban, a rozmarinolajban, azután igen kis mennyiségben a Populusok virágában.

A chloral ($CCl_3C{<}^{H}_{=O}$) színtelen, olajos, erős szagú folyadék, ammoniával és $NaHSO_3$-tal kristályos testet képez, ammoniás ezüstnitráttal pedig ezüst tükröt ad. Ha vízzel keverjük, kristályos szerkezetű *chloralhydrat* képződik:

$$CCl_3C{<}^{H}_{=O} + H_2O = CCl_3C{<}^{H}_{OH}{}_{OH}$$

A chloralhydrat azokhoz a ritka vegyületekhez tartozik, amelyekről fel kell tételezni, hogy két hydroxylcsoport van bennük egy carbon atomhoz kötve. A két OH csoport jelenlétét azért kell feltételezni, mert a chloralhydrat már nem adja az összes aldehydreactiókat. A chloralhydrat 57 C°-on olvadó kristályokat képez, kisebb adagokban kitünő altatószer.

Képződik, ha az acetaldehyd methylgyökében három hydrogent chlorral helyettesítünk. Nagyban úgy állítják elő, hogy jól megszárított Cl gázt vezetnek absolut alkoholba és a keletkezett terméket a Cl gázzal való telítés után conc. kénsavval destillálják.

Az oenantol ($CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2C{<}^{H}_{=O}$) a ricinus olaj destillatiójánál képződik.

A laurinaldehyd ($CH_3(CH_2)_{10}C{<}^{H}_{=O}$) a jegenyefenyő és a Chamaecyparis olajában fordul elő.

A normal decylaldehyd ($CH_3CH_2(CH_2)_6CH_2{-}C{<}^{H}_{=O}$) a jegenyefenyő és a Juniperus sabina olajában található meg.

Telítetlen aldehydek.

Az acrolein ($CH_2{=}CH{-}C{<}^{H}_{=O}$) szúrós szagú folyadék, mely különösen a nyálkahártyákat támadja meg. Könnyen polymerizálódik. Ammoniás ezüstoldattal ezüsttükröt ad, ammoniával pedig vízkilépés mellett aldehyd ammoniát képez. Két molekula $NaHSO_3$-t képes felvenni, mikoris az egyik molekula valószínűleg az egyik kettősen kapcsolt carbon atomhoz kötődik. Oxydálva acrylsavvá ($CH_2{=}CH{-}COOH$) alakul át.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Képződik keserű borokban, ahol a *Bacillus amaracrylus* képezi glycerinből.

A zsíros ételek odaégésénél, vagy a gyertya eloltásánál keletkező különös szag az acroleintől származik. Az acrolein complexum az α ligninben fordul elő. Az acrolein allylalkohol oxydatiojával nyerhető, azonban rendesen glycerinből állítják elő úgy, hogy a glycerint $KHSO_4$-tal hevítik, mire az két molekula víz elveszítése után, közbenső termékül keletkezett telítetlen alkohollá, ez pedig azonnal acroleinná alakul át:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + KHSO_4 = 2H_2O + \underset{\text{telítetlen alkohol}}{CH_2{=}C{=}CHOH} \rightarrow \underset{\text{acrolein.}}{CH_2{=}CH{-}C\overset{H}{=}O}$$

A citral $\left(\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}C(CH_3){=}CH{-}C\overset{H}{=}O\right)$ különböző aetherikus olajokban, különösen a citromolajban (Citrus Limonium Risso) 7% mennyiségben fordul elő.

Az α, β hexylenaldehyd ($CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}C\overset{H}{=}O$) az összes zöld növényrészekben megtalálható. Bükkfalevélből nyerhető olajos, szúrós szagú folyadék alakjában.

KETONOK.

Ha egy secundaer alkohol oxydálódik, úgy a CHOH csoport CO csoporttá alakul át és úgynevezett keton keletkezik:

$$CH_3{-}CHOH{-}CH_3 + O = H_2O + CH_3{-}CO{-}CH_3$$

valószínű, hogy először:

$$CH_3C(\overline{O|H})(\overline{|OH})CH_3$$

képződik, melyből egy molekula víz leválása után előáll a keton. A víz leválása mellett szól az a körülmény, hogy két OH gyök csak a legritkább esetekben kapcsolódik ugyanahhoz a carbon atomhoz.

A ketonok tulajdonságai. A ketonok K_2CO_3 jelenlétében felveszik a cyanhydrogent és nitrilt alkotnak:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!CO + HCN = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OH \\ CN \end{matrix}$$

A keletkezett nitril vízzel elszappanosítva oxysavakat ad.

A ketonok a CO csoportot tartalmazzák és $NaHSO_3$-tal additiós terméket képeznek:

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CO + NaHSO_3 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}OH\\NaSO_3\end{matrix}$$

acetonnatrium-bisulfit

Ha a keletkezett acetonnatriumbisulfitot Na_2CO_3-tal kezeljük, a keton tiszta állapotban válik ki, miért is ezt a módszert tiszta ketonok előállítására használják.

A ketonok vízkiválás mellett ammoniát vesznek fel és ketonaminok keletkeznek:

$$2CH_3—CO—CH_3 + NH_3 = H_2O + \underset{\text{ketonamin}}{C_6H_{13}NO}$$

Hydroxylaminnal diacetoaminketoxymokat képeznek:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CO + \underset{\text{hydroxylamin}}{NH_2OH} = H_2O + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C{=}N—OH$$

A ketonok oxydatiója által a molekula szétszakad és különböző savak keletkeznek, melyekben kevesebb carbon atom van, mint a ketonban:

$$\underset{\text{aethylmethylketon}}{CH_3CH_2\,CO\,CH_3} + O_3 = CH_3CH_2\,COOH + CO_2 + H_2O$$

Phenylhydrazinnal ketoxymhydrazonokat képeznek:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C\boxed{O} + C_6H_5N<\!\!\begin{matrix}H\\N\boxed{H_2}\end{matrix} = H_2O + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C{=}N—NH—C_6H_5$$

hydrazon

Neuberg szerint a ketonokat az erjesztő sejtek másodlagos alkoholokká reducálják és ennél a reactionál optikailag activ másodlagos alkoholok keletkezhetnek. Így a methylaethylketonból ($CH_3—CO—C_2H_5$) d. $CH_3CHOH—C_2H_5$ keletkezik.

A ketonok nem adják az ammoniás ezüsttükröt, mert a $—\overset{\diagup H}{C}{=}O$ csoport hiányzik belőlük.

A ketonok nem polymerizálódnak, de vízkiválás mellett könnyen condensálódnak. Így képződik acetonból kénsav és alkaliák hatása alatt a mesytilen:

$$3\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CO\right) = \begin{matrix} & C—CH_3 & \\ CH & \diagup\!\!\diagdown & CH \\ CH_3—C & \diagdown\!\!\diagup & C—CH_3 \\ & CH & \end{matrix} + 3H_2O$$

K e t o n o k e l ő á l l í t á s i m ó d j a i. Ha zsírsavas sókat destillálunk, ketonokat nyerünk:

$$\begin{matrix}\boxed{CH_3CO}O\\\boxed{CH_3}\boxed{COO}\end{matrix}\!\!>Ca = CaCO_3 + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CO$$

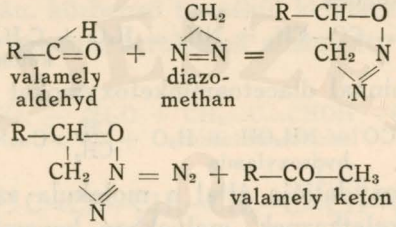
Különböző zsírsavak sóit destillálva, összetett ketonok keletkeznek:

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

$$\begin{matrix} C_2H_5COONa \\ CH_3COONa \end{matrix} = Na_2CO_3 + \underset{\text{methylaethylketon}}{\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}>CO}$$

Előállíthatók a ketonok organomagnesium vegyületekből; ezekből cyannal, nitritekkel és amidokkal kristályos vegyületek keletkeznek, amelyek vízzel való bomlás közben ketonokat adnak.

Methylketonok képződhetnek *Schlotterbeck* szerint aldehydekből is, ha diazomethant engedünk az aldehydre hatni:



Az aceton (CH_3—CO—CH_3) víztiszta folyadék, mely 56·3 C°-nál forr; vízzel minden arányban keveredik, sok organikus vegyületet old. Nagy szerepet játszik a füstnélküli lőporok gyártásánál, mert a lőgyapot acetonnal átitatva, amorph masszává alakul át, mely sokkal lassabban és egyenletesebben robban, mint a lőgyapot.

Az aceton az Erythroxylon Coca leveleiben, a Cedrus atlantica aetherikus olajaiban, az Eugenia caryophyllata olajában, a Thea chinensis leveleiben stb. fordul elő.

Képződik továbbá az élő és elfagyott növényeknek anaerob és rendes lélegzése folyamán. Keletkezik a *Bacillus violaceus acetonicus* hatására pepton oldatokban és a *Bacillus macerans* hatás alatt keményítőből.

Előfordul végül az ember, a tehén, a kutya és a macska vizeletében, az ember vérében és általában az állati szövetekben és nedvekben. Az aceton rendes terméke az emberi anyagcserének. Kóros esetekben azonban erősebb az acetonkiválasztás (Diabetes mellitus).

A chemiailag tiszta acetont úgy állítják elő, hogy ecetsavas meszet destillálnak:

$$\begin{matrix} CH_3COO \\ CH_3COO \end{matrix}>Ca = CaCO_3 + \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}>CO$$

Nagyban faecetből állítják elő. A faecetet $Ca(OH)_2$-dal kezelik, miáltal ecetsavas mész képződik, melyet keverő berendezéssel ellátott nagy retortákban destillálnak. A retorták hűtővel vannak felszerelve, hogy az acetongőzök könnyen lecsapódhassanak. A hűtést — mivel az aceton 56 C°-on forr — jeges vízzel eszközlik. Az ecetsavas mész finom poralak-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

ban kerül a retortába, ahol mindaddig áll lassú hevítés alatt, mígnem a hűtőből több folyadék már nem csepeg. A retortában visszamaradt $CaCO_3$-ot ecetsavas mész készítésére használják fel. Az átdestillált acetont vízzel mossák és kevés $KMnO_4$-el kezelik, hogy a tisztátalanságok oxydálódjanak. Az ilyen acetont az aethylalkohol gyártásánál a már felemlített Kolonn-készülékben rectifikálják.

Legújabban acethylenből állítják elő az acetont úgy, hogy először katalyzatorok segítségével acetaldehydet és ecetsavat készítenek belőle s az ecetsavat 500 C°-ra felmelegítve, $CaCO_3$-ra vezetik, mire aceton képződik.

Az aceton leszármazottjai közül megemlítendő a ***sulfonal***, melyet altatószernek használnak. Előállítható acetonból és aethylmerkaptanból:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CO + \begin{matrix}C_2H_5SH\\C_2H_5SH\end{matrix} = H_2O + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_2H_5S\\C_2H_5S\end{matrix}$$

$KMnO_4$ segítségével, mikor a két kén atom oxydálódik és sulfonal keletkezik: $\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_2H_5SO\\C_2H_5SO\end{matrix}\right)$

A nyers faecetben található ketonok:

a butanon ($CH_3—CO—C_2H_5$) és

a pentanon ($CH_3—CO—CH_2—CH_2—CH_3$).

Az aceton többi leszármazottja között a modern gázháborúban bizonyos szerepet játszhat a *brom-* és a *chloraceton.*

A bromaceton ($CH_2Br—CO—CH_3$) képezte a világháborúban a német *B* anyagot. Víztiszta folyadék, amely vízben igen kevéssé, de alkoholban, acetonban és a többi szerves oldószerekben igen jól oldódik. Nagyon erős izgató hatással bír a szemekre; ha egy m^3 levegőben 30 mg van belőle, úgy az ilyen levegőben való tartózkodás lehetetlen. Az ellene való védekezés könnyű, mert már jól záró pápaszemek és a legközönségesebb gázálarc is véd. Az activ szén teljesen absorbeálja.

A chloraceton ($CH_2Cl—CO—CH_3$) belélegezve olyan mérgező hatású, mint a HCN. Belélegezve kibírhatatlanúl izgatja a légzőszerveket és ha egy m^3 levegőben 18 mg van belőle, úgy lehetetlenség ebben a levegőben megmaradni. A szemeket is izgatja, de nem olyan erősen, mint a bromaceton. Jól záró gázálarcok már védelmet nyújtanak ellene; az activ szén szintén igen erősen absorbeálja.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

ZSÍRSAVAK.

Egybázikus egyértékű, telített zsírsavak.

Ha valamely carbonhydrogenben egy hydrogen atomot egy carboxylcsoporttal helyettesítünk, egybázikus organikus zsírsav keletkezik.*)

CH_4 methan	CH_3COOH ecetsav
CH_3CH_3 aethan . . .	CH_3CH_2COOH propionsav
$CH_3CH_2CH_3$ propan .	$CH_3CH_2CH_2COOH$ vajsav

Egybázisú zsírsavak azért, mert egy COOH gyök foglaltatik bennük. Egyértékű pedig valamely zsírsav, ha a benne lévő OH csoportok száma egy.

Zsírsavaknak azért nevezzük őket, mert a savsorozat magasabb tagjai glycerinnel estereket képeznek és mint ilyenek az állati és növényi zsírokat alkotják. *Minden zsírsavban megtalálható* a $-C{<}^{OH}_{=O}$ (vagy egyszerűbben jelölve a COOH) *csoport* (carboxyl csoport), melyben a carbon kétértékűséggel van kötve az oxygenhez és egyértékűséggel az OH gyökhöz, ami a következőképen bizonyítható: Ha az ecetsavat phosphorchlorid hatásának tesszük ki, akkor egy chlor atom épen úgy, mint az alkoholoknál, belép a vegyületbe és savchlorid ($CH_3C{<}^{Cl}_{=O}$) képződik, mert a Cl atom az OH gyököt váltotta fel. Hogy a savban valóban egy OH gyök is előfordul, arra abból következtethetünk, hogy pld. az ecetsav fémes natriummal hydrogent fejleszt CH_3COONa képződése mellett.

A savképződést még más úton is megmagyarázhatjuk. Ha zinkmethylbe fémes natriumot adunk, úgy egy methylgyök a Na atomhoz kapcsolódik és a keletkezett natriummethyl a zinkmethylben feloldódik:

$$2\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!Zn\right) + 2Na = \begin{matrix}CH_3Na\\CH_3Na\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!Zn + Zn$$

Ha ebbe az oldatba CO_2-ot vezetünk, akkor a Na és O közötti nagy chemiai affinitás miatt a natriummethylből kilép a natrium atom és a széndioxyd oxygenjéhez kapcsolódik, miáltal $-C{<}^{ONa}_{=O}$ keletkezik s a carbon atom egyik értékűsége felszabadul. Ugyanakkor azonban a natriummethyl CH_3 gyöke a kilépő natrium miatt felszabadul s miután egy szabadértékűséget tartal-

*) A zsírsavakat másként carbonsavaknak is nevezik.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

maz, a szintén egyértékűséggel bíró $-C{=}O$ (O-Na) csoporttal egyesülve, $CH_3-C{=}O$ (O-Na) -t hoz létre.

Az ecetsav összetétele tehát nem más mint $CH_3-C{=}O$ (OH).

Tulajdonságuk. A zsírsorozat három első tagja a hangyasav, ecetsav és propionsav szúrós szagú folyadékok, amelyek vízben minden arányban oldódnak. A zsírsavsorozat 4—9 tagja olajos, kellemetlen szagú folyadék, a 10 és ennél magasabb tagú zsírsavak pedig szilárd és szagtalan testek.

Ha a zsírsavakat PCl_3 hatásának tesszük ki, savchloridok képződnek:

$$3CH_3COOH + 2PCl_3 = 3CH_3COCl + P_2O_3 + 2HCl$$

A savchloridok teljesen elveszítik savjellegüket, mivel a COOH csoportban változás történik. Ha azonban nem a COOH csoportba, hanem a savak methyl- vagy methylengyökeibe*) helyettesítjük a halogeneket, akkor erős savtulajdonságú vegyületeket kapunk. Így pld. a chlorecetsav CH_2Cl COOH erős savtulajdonságokkal bír. Ebből látjuk, hogy a vegyület savtermészete a COOH csoport érintetlenségén alapszik.

A zsírsavakra jellemző, hogy fémekkel sókat alkotnak, továbbá, hogy alkoholokkal hevítve, vízkilépés mellett estereket adnak:

$$CH_3COOH + C_2H_5OH = H_2O + \underset{\text{acetaethylester}}{CH_3CO-O-C_2H_5}$$

Az esterekben a savgyökök oxygenen keresztül alkoholgyökökhöz kapcsolódnak.

A zsírsavakra jellemző még, hogy diazomethannal, nitrogen felszabadulás mellett estereket adnak:

$$CH_3COOH + \underset{\text{diazomethan}}{CH_2\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}} = CH_3CO-O-CH_3 + N_2$$

Előfordulásuk. Az egyes zsírsavak előfordulását illetőleg az illető zsírsavaknál lesz szó. Itt azonban meg kell jegyezni, hogy míg a természetben a zsírokban mindig páros számú carbon atomot tartalmazó zsírsavak (palmitinsav, stearinsav) fordulnak elő, addig a paraffinnak levegővel való oxydatiojánál 170 C°-nál gyenge lúgos oldatban csak páratlan carbon atomszámmal bíró zsírsavak keletkeznek, ahogy ezt *Schneider* és *F.*

*) A carbonhydrogenek CH_3 csoportja a methylgyök, CH_2 csoportja a methylengyök.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Fischer kimutatták. A paraffin oxydatiojánál ilyen módon keletkeznek a $C_{15}H_{30}O_2$; $C_{17}H_{34}O_2$; $C_{19}H_{38}O_2$ szerkezetű magasabb molekulasúlyú zsírsavak. Hogy a természetben az állati és növényi testből ezek a páratlan számú zsírsavak miért hiányoznak, holott ezzel szemben a $C_{16}H_{32}O_2$ és a $C_{18}H_{36}O_2$ (t. i. a palmitinsav és stearin) olyan nagy szerepet játszanak, azt kellőképen megmagyarázni nem tudjuk.

Előállításuk. A zsírsavak az alkoholok erélyes oxydatiojánál képződnek:

$$CH_3CH_2OH + O = H_2O + CH_3—C{\overset{H}{=}}O$$

$$CH_3—C{\overset{H}{=}}O + O = CH_3—C{\overset{OH}{=}}O$$

Ha a természetben előforduló zsírokat lúgokkal elszappanosítjuk és a keletkezett szappant HCl-el kezeljük, szabad zsírsavakat nyerünk:

$$\begin{array}{l} CH_2O—C_{17}H_{35}CO \\ | \\ CH—O—C_{17}H_{35}CO \\ | \\ CH_2O—C_{17}H_{35}CO \end{array} + 3KOH = \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 3C_{17}H_{35}COOK$$

stearinsavas glycerin (faggyú) — glycerin — stearinsavas kalium

Acetecetester conc. KOH-tal kezelve, zsírsavat ad:

$$\underset{\text{acetecetester}}{CH_3COCH_2CO—O—CH_3} + 2KOH = CH_3COOH + CH_3COOK + CH_3OK$$

Zsírsavak képződnek továbbá nitrilek elszappanosításával, ha ezeket lúgokkal vagy savakkal főzzük, mire a nitrilek vizet vesznek fel.

Savchloridok vízzel zsírsavakat adnak:

$$CH_3CO—Cl + H_2O = HCl + CH_3COOH$$

A barnaszén lepárlásánál nyert paraffin, mely az aethylen magasabb C atomszámmal bíró homologjaiból áll, különböző katalyzátorok — és pedig nyomokban lévő alkáli vagy mangan vegyületek — jelenlétében a levegő O-je által zsírsavakká oxydálódnak. Ily módon azonban a telített carbonhydrogenek is zsírsavakká oxydáltatnak, mégpedig a kiinduló anyag 90—100%-nak megfelelő mennyiségben. Az így előállított zsírsavak között a telített zsírsavakon kívül oxysavak, lactonok és savanhydridek is találhatók.

A hangyasav (H—COOH) víztiszta, kellemetlen, szúrós szagú folyadék, mely 0 C°-ra lehűtve kristályosodik. 101 C°-nál forr és vízzel könnyen destillálódik. A bőrrel érintkezésbe jutva,

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

maró hatást fejt ki. Igen erős reducáló szer, ezüst és higany oldatából leválasztja a fémet. Reducáló tulajdonsága a $-C\overset{H}{\diagup}=O$ csoporttól ered

$$H-C\overset{OH}{\diagup}=O$$

s erős reducáló tulajdonságában különbözik a többi zsírsavaktól. Conc. kénsavval hevítve, vízkilépés mellett szénmonoxydot fejleszt.

A hangyasav rendes alkotórésze a növényi sejtek protoplazmájának. Nagyobb mennyiségben található az Urtica dioica szőrszálaiban, azután az éretlen Juniperus communis bogyóiban, a Ceratonia siliqua, a Ginkgo biloba, az Arctostaphylos uva ursi terméseiben, az Abies alba tűiben és az anyarozsban.

Gyakori továbbá az ember, a tehén és a ló vizeletében, a nyers mézben, a Cnetocampa procesionea hernyóinak szőreiben, a Formica rufa méregmirigyeiben.

A hangyasav erjedés útján is létrejöhet a *Bacterium formicicum* működése folytán. Úgy látszik, hogy a növényi protoplazma anyagcseréjének is rendes terméke.

Az állatokra mint vérméreg hat.

Újabban egyesek a növényi photosynthezis közbenső származékának tekintik, amely átmenetül szolgál a CO_2 és a H—COH között.

Előállításra régebben csakis a hangyákból vonták ki; újabban azonban már az alább ismertetett eljárásokkal állítják elő.

Ha methylalkoholt erősen oxydálunk, akkor mint végterméket hangyasavat nyerünk:

$$CH_3OH + O = HC\overset{H}{\diagup}=O + H_2O; \quad HC\overset{H}{\diagup}=O + O = HCOOH$$

Glycerin és oxalsav hevítésénél az oxalsav elveszít egy molekula CO_2-t és előáll a hangyasav:

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} = CO_2 + HCOOH$$

Előállítható chloroform és kálilúgból is:

$$CHCl_3 + 4KOH = HCOOK + 2H_2O + 3KCl$$

Hangyasavat nagyban úgy állítanak elő, hogy vizes szénmonoxydot NaOH felett vezetnek, mire 220 C° körül natriumformiat képződik:

$$NaOH + CO = HCOONa$$

melyből sav segítségével a hangyasav felszabadítható.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Az ecetsav (CH_3COOH) víztiszta, sajátságos szúrós szagú folyadék, mely vízzel, alkohollal és aetherrel minden arányban keveredik. Vízes oldata a levegőn penész képződés mellett megváltozik és az ecetsav bacteriumok hatása alatt CO_2-re és vízre bomlik.

Vízmentes állapotban jégecetnek nevezik; ez 17 C°-nál olvad, vízzel higítva szúrós szagú folyadék, mely 118 C°-on forr. A vízzel való keverésénél contractio mutatkozik, mely akkor a legnagyobb, ha egy molekula ecetsavat egy molekula vízzel keverünk össze.

Az ecetsav jó oldószere a gyantáknak és az olajoknak. Az asztali ecet nem egyéb, mint az ecetsavnak 3—5%-os oldata. Az ecetsav sóit *acetatoknak* nevezzük. Ha valamely acetatot alkohollal conc. H_2SO_4 jelenlétében hevítünk, úgy nagyon kellemes szagú acetaethylester keletkezik:

$$C_2H_5OH + CH_3COOH + H_2SO_4 = H_2O + C_2H_5O—CH_3CO$$

Ez az ecetsav kimutatására igen érzékeny reactio.

Általában úgy a növény-, mint az állatvilágban meg lehet találni. Előfordul egyes füvek és fák leveleiben, a Ginkgo biloba termésében, Inula helenium gyökerében. Előfordul azután az ember vizeletében, ürülékében és izzadságnedvében, az izmokban és a lépben. Egyes sajtokban is kimutatták már. Általában az aethylalkoholnak a *Bacterium aceti* nevű mikroorganismus által való erjedésénél képződik tömegesebben. Keletkezik továbbá a fa, keményítő és a cukrok száraz lepárlásánál.

Az ecetsavat vagy a fa lepárlásánál keletkezett faecetből, vagy aethylalkoholból, vagy synthetikus úton acethylenből állítják elő.

Ecet előállítása faecetből. Ha a fát, különösen a lombfanemeket (pld. bükköt) fekvő vagy álló retortákban száraz destillationak vetjük alá, akkor a retortában visszamarad a faszén, a felfogó készülékben pedig egy folyadék gyülemlik össze. Ennek felső része a *faecet*, mely átlátszó, vízszerű, 10% ecetsavat, 0·1—0·5% acetont és 1—2% methylalkoholt tartalmaz. A sötét alsó réteg a *fakátrány*, mely legtöbbnyire aromás vegyületek és pyridinbázisok keverékéből áll. Az ecetsavat a felső rétegből nyerik oly módon, hogy azt a fakátrányról leöntik és átdestillálják. A destillálást úgy végzik, hogy a destillatiós edényre visszafolyó hűtőhöz hasonló hűtőberendezést helyeznek, mely az ecetsavnál magasabb hőmérsékletnél forró anyagot a hűtőben condensálja és ez így a destillatiós lombikban visszacsepeg; ezzel szemben a 118 C°-nál forró ecetsav könnyen eltávozhat. Az ilyen módon tisztított faecet színtelen, erősszagú folyadék, mely még bizonyos mennyiségű tisztátalanságot tartalmaz. Ilyen minőségben csak ólom-, aluminium- és rézacetat készítésére használható fel; ha

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

pedig ilyen tisztított faecetből élvezhető ecetsavat akarunk előállítani, akkor a büzösítő anyagokat el kell belőle távolítani. Ezt azáltal érik el, hogy a faecethez erős lúgokat adnak, miáltal ecetsavas sók képződnek. Ezek magas hőmérsékletnél bomlás nélkül hevíthetők, a büzös anyagok ezzel szemben ilyen hőmérsékletnél már bomlanak és oxydálódnak. Az ecetsavas sókból az ecetsavat úgy állítjuk elő, hogy azokat erős anorganikus savakkal destilláljuk.

Ha technikai célokra készítenek ecetsavat, akkor nyers faecetből, vagy már tisztított faecetből Ca-acetatot állítanak elő. E célra a faecetet destillálják és mésztejen vezetik keresztül; az aceton és methylalkohol átmegy a mésztejen, az ecetsav pedig $\begin{matrix}CH_3COO\\CH_3COO\end{matrix}>$Ca-ot képez. A Ca-acetat oldatot addig párolják, míg egy sűrű anyag nem képződik belőle; ezt megszárítják és ecetsavat és acetont készítenek belőle. Ha ezt az ecetsavas meszet 200 C°-ra hevítjük, igen sok büzös anyag távozik el belőle, ha pedig a hevítést $K_2Cr_2O_7$ és kénsav jelenlétében eszközöljük, igen tiszta ecetsavat kapunk:

$$\begin{matrix}CH_3COO\\CH_3COO\end{matrix}>Ca + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2CH_3COOH$$

Az élvezeti célokra szolgáló ecetsavat natriumacetatból és kénsavból állítják elő. A natriumacetat mészacetatból és Na_2SO_4-ből készül:

$$\begin{matrix}CH_3COO\\CH_3COO\end{matrix}>Ca + Na_2SO_4 = CaSO_4 + 2CH_3COONa$$

A natriumacetat kitünően kristályosodik és a többi zsírsavas sótól könnyen elválasztható. De az ilyen módon előállított natriumacetatban még mindig vannak büzös melléktermékek, melyek az egészségre ártalmasak. Ezeket úgy távolítják el, hogy a CH_3COONa-ot keverő készülékkel ellátott edényekben 380—400 C°-ra hevítik, miáltal az összes tisztátalan anyagok elbomlanak és visszamarad a nem bomló CH_3COONa, továbbá egy kevés szén, mint az elbomlott anyagok maradványa. A visszamaradt anyagot ezután forró vízben feloldják és csontszénen átszűrik; ekkor olyan oldatot kapnak, melyből lepárolással tiszta natriumacetat nyerhető. Ha most a natriumacetatot két molekula kénsavval destillálják, tiszta ecetsav képződik. A destillatiohoz azért kell az említett arányt venni, mert más arány esetén a keletkezett Na_2SO_4 a hő következtében SO_2-t bocsát ki magából, mely az ecetsavat élvezhetetlenné teszi:

$$2CH_3COONa + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2CH_3COOH$$

Két molekula kénsav és három molekula acetat hevítésénél a melegben folyékony $NaHSO_4$ is képződik, mely a Na_2SO_4 bomlását megakadályozza:

$$3CH_3COONa + 2H_2SO_4 = Na_2SO_4 + NaHSO_4 + 3CH_3COOH$$

Ha nagyon conc. ecetsavat akarunk előállítani, akkor a destillálásnál a retortát Kolonne készülékkel szereljük fel.

Ecetsav előállítása erjesztéssel. Ha alkoholt vagy alkoholt tartalmazó folyadékot oxydálunk, akkor mint végterméket ecetsavat nyerünk:

$$CH_3CH_2OH + O = CH_3—C\overset{H}{=}O + H_2O$$

$$CH_3—C\overset{H}{=}O + O = CH_3COOH$$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Az oxydatiót a *Bacterium aceti* nevű gombában lévő *alkoholoxydaze enzymmel* idézhetjük elő. Ez a gomba alkoholtartalmú oldatokban erősen szaporodik és az alkoholt ecetsavvá alakítja át. Aszerint, hogy milyen anyagból állítjuk elő az ecetet, megkülönböztetünk bor-, sör- és gyümölcsecetet stb. A gyors ecetgyártásnál a 10% alkoholt tartalmazó oldatot egy nagyobb hordóba öntjük, melyben bükkfa forgács van spirálisan elhelyezve. A hordó alján nyílások vannak, hogy a levegő korlátlanul juthasson az alkoholhoz. A forgács egyrészt azért van a hordóban, hogy a szesz nagyobb felületen érintkezzék a levegővel, másrészt pedig azért, hogy a Bacterium aceti gombának termőágyul szolgáljon. A gyors ecetgyártásnál arra kell ügyelni, hogy a hőmérséklet 32 C°-nál magasabb ne legyen, mert különben a processus meglassul. Ily módon egy pár óra alatt higított 4—6%-os ecetsavas oldatot nyerünk.

Ecetsav előállítása synthetikus úton. Újabban az ecetsavat igen nagy mennyiségben synthetikus úton állítják elő oly módon, hogy először CaC_2-ból víz segítségével acethylent fejlesztenek, melyet kevés $FeCl_3$-ot és $HgSO_4$-ot tartalmazó híg kénsavba vezetnek. A mercurisulfat hatása alatt az acethylenből és vízből acetaldehyd keletkezik. Az aldehydet ledestillálják s aztán zárt edényekben levegőt fújtatnak az aldehyden keresztül, mire manganacetatnak, mint katalyzatornak alkalmazásával a levegő oxygenje az acetaldehydet ecetsavvá oxydálja. Ilyen módon 96—97%-os ecetsav nyerhető.

Az ecetsav sóit *acetatoknak* nevezzük. Acetatok képződnek, ha ecetsavat lúgokkal keverünk:

A kalium acetat (CH_3COOK) kristályos test, mely vízben jól oldódik. Hasonló tulajdonsággal bír a *natrium-* és *ammoniumacetat.* Gombák testében található meg.

Az aluminiumacetatot [$(CH_3COO)_3Al$] sebek borogatására, a festészetben pedig mint pácolószert alkalmazzák.

Az ólomacetat [$(CH_3COO)_2Pb$], ólomoxyddal főzve, bázikus acetot képez, mely mint sebborogató szer ismeretes.

A rézacetat [$(CH_3COO)_2Cu$] arzénsavas rézzel a schweinfurti zöldet adja.

Az acetatok könnyen felismerhetők, mert $FeCl_3$-al vérvörös színeződést adnak. Kimutathatók továbbá a kakodyloxyd reactióval is. Az acetatok ugyanis arsentrioxyddal hevítés közben kakodilt adnak, mely kimondhatatlan büdös szagáról ismerhető fel:

$$4(CH_3COOK) + As_2O_3 = \underset{\text{kakodyloxyd}}{\overset{CH_3}{CH_3}>As—O—As<\overset{CH_3}{CH_3}} + 2K_2CO_3 + 2CO_2$$

A propionsav (CH_3CH_2COOH) színtelen, erős szagú folyadék, mely az állati izzadságban és a barna szénkátrányban is megtalálható. Vízzel minden arányban keveredik, de vizes oldatából sókkal kicsapható. Előfordul továbbá a Ginkgo biloba ter-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

mésében a légyölő galócában [Agaricus (Amanita) muscarius], az Achillea millefolium virágjában és a Drosera rotundifolia leveleiben. Propylalkohol oxydatiojával állítható elő. Alma- és tejsavas mész erjedésénél és a tej *Bacterium acidi propionici* erjedésénél keletkezik.

A vajsav két izomer alakban és pedig mint normális vajsav ($CH_3CH_2CH_2COOH$) és mint izovajsav ($\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH—COOH$) ismeretes.

A normális vajsav színtelen folyadék, melynek avas vajra emlékeztető szaga van; vízzel minden arányban keveredik, 162 C°nál forr. Sói *butyratok* név alatt ismeretesek. A calcium sója forró vízben nem oldódik olyan jól, mint a hideg vízben. A normális vajsav előfordul a vajban, mint glycerid:

$$\begin{matrix}CH_2—O—CH_3CH_2CH_2CO\\|\\CH\ —O—CH_3CH_2CH_2CO\\|\\CH_2—O—CH_3CH_2CH_2CO\end{matrix}$$

Mivel az a glycerid könnyen bomlik, a vajsav felszabadul és ez adja az avas vajnak jellemző, különös szagát. Előfordul azonkívül a Ginkgo biloba és Tamarindus termésében, a légyölő galócában, a tubarózsa olajában, a Heracleum giganteum olajában, ahol a hexylalkohollal képez estert. A savanyú uborka és káposzta kellemetlen szaga is vajsavtól ered. Előfordul végül az izzadságban, a gyomornedvben és egyes futrinkák (Carabidae) mirigyeiben. A tehénvaj 4—5% normális vajsavat tartalmaz.

Vajsav képződik, ha cukrot vagy keményítőt erjesztünk. A vajsavas erjesztést bacteriumok idézik elő, amelyeket legújabban *Clostridium butyricum I.-, II.-, III.*-al jelzik. Ezek a microorganizmusok aerob és anaerob formák lehetnek. Igen elterjedt vajsav microorganizmus a *Bacillus butyricus*. A vajsavas erjedés elméleti lefolyása a következő:

$$C_6H_{12}O_6 = CH_3CH_2CH_2COOH + 2CO_2 + 2H_2$$

Egyik érdekes és nagyon elterjedt formája a vajsavas erjedésnek az, amely az erdőtalaj életében is nagyon fontos szerepet játszik: a cellulosenak a bacteriumok hatására bekövetkező bomlása. Oxygen jelenlétében egyes fonalas gombák és aerob bacteriumok bontják a celluloset. Legtöbb esetben ez a bomlás oxygen hiánya folytán, mint anaerob folyamat játszódik le. *Omelianski*, a celluloset bontó bacteriumok legnevesebb kutatója, ennél a folyamatnál megfigyelte, hogy a celluloset két külön bacteriumfajta bontja el.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Az egyik faj a *Bacillus methanigenes*, amely működése folyamán a cellulosét CO_2-re, CH_4-re, ecetsavra és vajsavra bontja.

A másik fajta a *Bacillus fossicularum*, amely a celluloset CO_2-re, H-re, ecet és vajsavra bontja, miközben kisebb mennyiségben hangyasav és baldriansav is keletkezik. Hasonló körülmények között bomlanak a pectin anyagok is, amelyek tudvalevőleg a cellulosen kívül a fásnövények sejtfalának fontos alkotórészei. Ezeknél a chemiai folyamat rendszerint vajsavas erjedés kiséretében megy végbe. Ilyen pectinbontó bacteriumok pld. a *Bacillus mesentericus*, a *Bac. mycoides* stb.

A vajsavas erjedéssel a vajsavat nagyban is előállíthatjuk. Nagyobb vizes edényben cukrot oldunk fel, azután rothadt sajtot vagy megsavanyodott tejet és $CaCO_3$-ot keverünk hozzá és az egészet egynéhány hétig a levegőn állni hagyjuk. Először tejsavas mész képződik, mely további erjedéssel vajsavas méssze alakul át. A vajsavas mész $CaCO_3$-tal vajsavas calciumot képez, mely az újonnan keletkezett $CaCO_3$-ról leszűrhető:

$$2(CH_3CH_2CH_2COOH) + CaCO_3 = H_2O + CO_2 + (CH_3CH_2CH_2COO)_2Ca$$

A vajsavas mészből a vajsav felszabadítható, ha kénsavval destilláljuk.

A vajsav előállítható tisztán mesterséges úton buthylalkohol oxydatiojával.

Nagyon érdekes a vajsav képződése ecetsavból a malonsavester synthezise segítségével.

Az izovajsav $\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right>CH—COOH)$ vízzel nem keveredik. Calcium sója meleg vízben jobban oldódik, mint hideg vízben. Előfordul a Ceratonia siliquaban, a szentjános kenyérben és az Arnica montana gyökereiben.

A valeriansav négy isomer alakban ismeretes. A legelterjedtebb az izovaleriansav $\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right>CH—CH_2—COOH)$.

Büdös sajtra emlékeztető folyadék, mely 177 C°nál forr. A valeriansav sói igen bűzösek. A gyógyszerészetben a Valeriana officinalis gyökeréből való készítményeket használják. A Viburnum opulus termésében és kérgében, a Sambucus nigra szijácsában és nagyobb mennyiségben a komló virágában, továbbá az izzadságban található meg. Typhus betegeknél a vizeletben található.

Előállítható, ha izoamylalkoholt kénes savval és $K_2Cr_2O_7$-tal destillálunk.

Capronsav ($CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$). Az isomer alakok közül a normális capronsav a legközönségesebb. Olajszerű, avas vajra emlékeztető szagú folyadék, mely 205 C°-nál forr. Előfor-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

dul a vajban, az Arnica montana gyökerében s a Ginkgo biloba termésében.

A palmitinsav ($C_{15}H_{31}COOH$) fehér, szagtalan tűk alakjában kristályosodik, melyek 62 C°-nál olvadnak. Nagy mennyiségben a pálmaolajban mint glycerinester:

$$\begin{array}{l} CH_3(CH_2)_{14}CO—O—CH_2 \\ | \\ CH_3(CH_2)_{14}CO—O—CH \\ | \\ CH_3(CH_2)_{14}CO—O—CH_2 \end{array}$$

és azonkívül stearinsavas glycerinnel keverve, különböző növényi és állati zsírokban fordul elő. Így a pálmaolajban, gyapotmag olajában; előfordul továbbá a japán viaszban. Az állatvilágban a phosphatidokban és cerebrosidokban található. Előállítását lásd a stearinsavnál.

A stearinsav ($C_{17}H_{35}COOH$) fehér, szag- és ízmélküli kristályokat képez. A palmitinsavval együtt, mint glycerid a növényi és állati zsírokat képezi. 96 C°-on olvad.

A stearin- és palmitinsavat nagyban növényi és állati zsírokból állítják elő és gyertyák készítésére, zsírsavas sóit pedig mint szappant mosószerül használják.

Szappankészítés. Szappan alatt közönségesen vagy a telített palmitin- és stearinsav, vagy pedig a telítetlen oleinsav K- és Na sóit értjük. Ha az állati zsírokat vagy növényi olajokat lúgokkal főzzük, akkor a glyceridből a glycerin és a zsírsav felszabadul és a felszabadult zsírsav lúggal szappant ad:

$$\begin{array}{l} C_{15}H_{31}CO—O—CH_2 \\ | \\ C_{15}H_{31}CO—O—CH \\ | \\ C_{15}H_{31}CO—O—CH_2 \end{array} \begin{array}{l} NaOH \\ \\ NaOH \\ \\ NaOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 3(C_{15}H_{31}COONa)$$

palmitinsavas glycerid — glycerin — nátronszappan

A keletkezett natronszappan kemény és NaCl segítségével az oldatból teljesen kisózható, míg a glycerin a lúgban visszamarad. A szappanba gyantát is szokás tenni, mert ezáltal a szilárdsága sokkal nagyobb. A gyárak boraxot és más töltőanyagokat használnak a szappan súlyának emelésére. Ha *kálilúgot* használnak szappan készítésére, akkor a keletkezett szappan egészen puha és mint *kenőszappan* kerül forgalomba. A belföldi szappanok faggyuból, a külföldiek pedig kokusz-, pálmamag- és gyapotmagolajból készülnek.

A szappan mosó hatását következőképen magyarázhatjuk: Ha szappant sok vízben feloldunk, akkor a zsírsavas alkáli szabad zsírsavra és alkálira bomlik; a szabad zsírsav zsírsavas alkálival egyesül és a szappanhabot képezi, mely nem egyéb, mint savanyú, zsírsavas só.

A mosóhatás kétféleképen nyilvánul. A szabad alkáli a zsíros, olajos tisztátalanságokra hat, velük vizes oldatban emulsiót képez és eltávolítja őket a mosásban lévő szövetről, míg a hab mint savanyú, zsírsavas só a

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

mechanikai tisztátalanságokra (mint agyag, korom stb.) gyakorol hatást, amennyiben velük egyesül és ezáltal a szövetet mentesíti tőlük. Hogy a szappanhab és a korom között bizonyos kötés létesül, ezt abból láthatjuk, hogy amíg a vízben felkavart korom, a víznek szűrőpapiroson át való szűrésénél a szűrőpapiroson marad és róla nehezen távolítható el, addig a szappanoldat átszűrésénél az összes korom eltűnik a szűrőpapirosról és az átszűrt oldat sötétszínű lesz.

Hogy a szappan híg oldatban lúgra és szabad zsírsavra bomlik, az a következő módon mutatható ki: Ha a tömény szappanoldathoz phenolphtaleint adunk, az oldat színtelen; erős higítás után azonban azonnal megvörösödik s ez annak a jele, hogy szabad lúg van jelen, vagyis typikus hydrolyzis esete forog fenn.

Ha a zsírokat és olajokat, pld. sertészsírt és szezamolajat ólomoxyddal főzünk, *ólomszappan* képződik, melyet mint flastromot használunk.

A tiszta stearin- és palmitinsav előállítása többféle módon történhetik.

A zsírsavak a zsírokból felszabadíthatók: 1. CaO, MgO vagy anorganikus savakkal való főzéssel; 2. vízgőzzel nyomás alatt; 3. enzymek által.

1. Ha egy kazánban pálmaolajat vagy faggyut CaO-tal főzünk, úgy néhány órai főzés után mészszappan képződik, mely vízben oldhatatlan, tehát a kisózási művelet feleslegessé válik. Ha azután a mészszappant kénsavval főzik, gyps és szabad zsírsav keletkezik, mely utóbbi a vizes oldat felületén úszik, a $CaSO_4$ pedig leülepedik. Mivel azonban a leülepedő $CaSO_4$ zsírsavat ránt magával, ennélfogva CaO helyett MgO-t zinkoxydot és zinkport használnak, mert a $MgSO_4$ oldhatósága folytán könnyen eltávolítható.

Ennél az eljárásnál 100 súlyrész zsírból 45—48% gyertyára feldolgozható zsírsav nyerhető.

Tisztátalan zsírokból a zsírsavakat olyan módon nyerjük, hogy a zsírokat kénsavval főzzük. Ennél az eljárásnál sulfosavak képződnek, melyek vízzel újból zsírsavat adnak:

$$\begin{array}{l} C_{15}H_{31}CO{-}O{-}CH_2 \\ | \\ C_{15}H_{31}CO{-}O{-}CH \\ | \\ C_{15}H_{31}CO{-}O{-}CH_2 \end{array} + 4H_2SO_4 = 3(C_{15}H_{31}CO{-}O{-}HSO_3) + \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH{-}O{-}HSO_3 \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

sulfozsírsav — glycerinkénsav

$$C_{15}H_{31}CO{-}O{-}HSO_3 + H_2O = C_{15}H_{31}COOH + H_2SO_4$$

Azonban ennél az eljárásnál SO_2 is szabadul fel és szén is válik ki, úgy, hogy a zsírsavak egészen megfeketednek. Ennél az eljárásnál a nyert gyertya nyersanyag 55—60%.

Ha a zsírokat kénsavval főztük és a szabad zsírsavat víz hozzáadása mellett felszabadítottuk, a zsírsavakba túlhevített gőzt vezetünk, hogy a palmitinsav átdestilláljon. A palmitinsav vízgőzzel 200 C°-nál forr, átdestillál és a hűtőben azonnal elválik a vízgőztől.

2. A zsírsavak továbbá felszabadíthatók a zsírokból, ha azokat kazánokban 280—290 C°-os vízgőz hatásának tesszük ki:

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

$$C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_3 + 3H_2O = \underset{\text{glycerin}}{C_3H_5(OH)_3} + \underset{\text{palmitinsav}}{3C_{16}H_{32}O_2}$$

Ennél az eljárásnál tiszta glycerint és pikkelyekben levalló zsírsavat kapunk. Ezt az eljárást ritkán használják, mivel 12 atmosphaera nyomást kell alkalmazni, azonkívül a magas hőmérséklet miatt a zsírsavak sötétszínűek lesznek.

3. Ha a ricinusmagot erősen kipréseljük és belőle olajpogácsát készítünk, a pogácsát pedig összezúzzuk, azután 30—40 C° között zsírokkal, valamint 0·2% ecetsavval vagy 0·1% normális kénsavval összekeverjük és két-három napig ezen a hőmérsékleten állni hagyjuk, a szabad zsírsav az oldat felületén fog úszni, míg magában az oldatban conc. glycerin marad vissza. A zsíroknak ezt a bomlását a ricinusmagban lévő *lypase* enzym végzi. Ezt az eljárást akkor alkalmazzák, ha glycerin előállítása a főcél.

A stearin- és palmitinsav felhasználása. A két savat gyertyák készítésére használják.

Erre a célra legjobb az a keverék, melyben 35% stearinsav és 65% palmitinsav van, mivel ez öntés közben nem kristályosodik és az öntésre használt formákat jól tölti ki. A kristályos kiválás a lehűtésnél még oly módon is megakadályozható, hogy kevés viaszt vagy nagyobb mennyiségű paraffint kevernek a zsírsavakhoz. Hogy a gyertyában a palmitin- és stearinsav meggyulladjon és világítson, annak dacára, hogy a két sav szilárd állapotban egyáltalán nem gyulékony, azt a kanóc alkalmazásával érjük el. A tűz által a gyertyában a zsírsavak megolvadnak és a hajszálcsövesség folytán a kanócba szívódnak. A hajszálcsövekben a melegítés folytán a zsírsavak destillálnak és szénhydrogenekre bomlanak; ezek gyulladnak meg és ezért ég a stearingyertya.

A lignocerinsav ($C_{23}H_{47}COOH$) nagyobb mennyiségben a bükkfakátrányban fordul elő.

A cerotinsav ($C_{25}H_{51}COOH$) fehér kristályokat képez, melyek 78·8 C°-nál olvadnak. Előfordul szabad állapotban a carnauba viaszban. Előállítható méhviaszból, ha ezt forró alkohollal extrahálják.

Egybázikus, telítetlen zsírsavak.

Olefinsorbeliek.

Ezek a zsírsavak telítetlen alkoholok erélyes oxydatiója által állíthatók elő.

A telítetlen zsírsavak abban különböznek a telített zsírsavaktól, hogy mivel kettősen kötött carbon atomjuk van, additióra képesek, továbbá oxydatio esetén a kettősen kötött carbonok helyén a molekula szétszakad és így kevesebb carbon atommal bíró telített zsírsavak keletkeznek.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A krotonsav az elmélet szerint három isomer alakban fordulhat elő:

$$CH_3—CH=CH—COOH;\quad CH_2=C<\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix};\quad CH_2=CH—CH_2—COOH$$

azonban a $CH_3—CH=CH—COOH$ szerkezetű vegyület kétféle modificatioban ismeretes és pedig mint crotonsav és izocrotonsav.

Az olajsav (oleinsav) $[CH_3(CH_2)_7CH=CH—(CH_2)_7COOH]$ színtelen, olajszerű folyadék, mely a levegőn könnyen oxydálódik és 223 C°-nál bomlás nélkül forr. A levegőn az oxydatio következtében megsárgul, megavasodik, mert kevesebb carbon atomot tartalmazó zsírsavak képződnek belőle. Az olajsav óvatos oxydatiojánál *pelargon-* és *azeleinsav* képződik:

$$CH_3(CH_2)_7CH=CH—(CH_2)_7—COOH + 4O = CH_3(CH_2)_7COOH + COOH(CH_2)_7COOH$$

pelargonsav azeleinsav

Ha olajsavat finoman elosztott nickel vagy palladium jelenlétében hydrogengázzal hozunk össze, úgy az olajsav megkeményedik és stearinsav képződik belőle:

$$CH_3(CH_2)_7CH=CH—(CH_2)_7COOH + H_2 = CH_3(CH_2)_{16}COOH$$

Salétromsavval vagy NO, NO_2 gőzökkel kezelve az olajsav rövid időn belül megszilárdul és vele isomer *elaidinsavvá* alakul át, mely 51 C°-nál olvad. Ez az úgynevezett elaidin reactio a telítetlen carbonsavak térisomériájára jellemző:

$$\begin{matrix}CH_3(CH_2)_7—C—H\\ \|\\ COOH(CH_2)_7—C—H\end{matrix}\qquad \begin{matrix}CH_3(CH_2)_7—C—H\\ \|\\ H—C—(CH_2)_7COOH\end{matrix}$$

oleinsav elaidinsav

Mint glycerinester az összes növényi és állati félszilárd zsírokban és különösen az olajokban, halzsírban és csukamájolajban fordul elő.

A telített zsírsavaktól oly módon választjuk el, hogy a zsírsavat Na(OH)-dal főzzük, a szappanokat konyhasóval leválasztjuk és jól kisajtoljuk. Az ily módon kapott szappanokat vízben oldjuk, azután ólomacetatot adunk a keverékbe, minek folytán csapadék képződik, mely zsírsavas ólomból áll. Ha a csapadékot leszűrjük és egy extraháló készülékben száraz aethylaetherrel extraháljuk, úgy az aetherben a könnyen oldódó oleinsavas ólom feloldódik. Az aetheres oldat HCl-el kezelve leválasztja az oleinsavat, melyet destillatióval tisztítanak.

Az olajsavas sók közül vízben csak a Na és K oleat oldódik. Az *ólomoleatot* mint flastromot használják. Az olajsavat leginkább *orsóolajnak* használják, azonban általános használatát bomlékonysága akadályozza.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Az acethylensorbeli egybázisos zsírsavak.

Növényi és biologiai szempontból szerepet nem játszanak.

A többértékű s többázisos zsírsavakról e rész második felében lesz majd szó.

AZ AETHEREK.

Ha két alkoholgyököt egy oxygen atomhoz kapcsolunk, aether keletkezik: pld. $CH_3—O—CH_3$ (methylaether), ha pedig két különböző alkoholgyököt kapcsolunk oxygenhez, vegyes aether képződik: pld. $CH_3—O—C_2H_5$ methyl-aethylaether.

Előállítási módok. Aetherek képződnek, ha alkoholokat conc. kénsav hatásának tesszük ki:

$$\begin{matrix} C_2H_5O|H| \\ C_2H_5|OH| \end{matrix} = H_2O + C_2H_5—O—C_2H_5$$

Azonban az aetherképződés nem ilyen egyszerű, mert az alkoholból először aethylkénsav keletkezik s ez adja azután alkohollal az aethylaethert:

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 = H_2O + C_2H_5O—HSO_3$$

aethylkénsav

$$C_2H_5O—HSO_3 + C_2H_5OH = H_2SO_4 + C_2H_5—O—C_2H_5$$

Ilyen módon kevés conc. kénsavval sok aethert lehetne előállítani, de mivel a keletkezett víz gyengíti a kénsav hatását, ennélfogva az aetherképződés bizonyos idő múlva megszünik.

Előállíthatók az aetherek benzolsulfosavakból és alkoholból is:

$$C_6H_5HSO_3 + C_2H_5OH = C_6H_5SO_2—O—C_2H_5 + H_2O$$
$$C_6H_5SO_2—O—C_2H_5 + C_2H_5OH = C_6H_5HSO_3 + C_2H_5—O—C_2H_5$$

Előállíthatók továbbá alkoholatokból és alkylhalogenekből:

$$C_2H_5ONa + C_2H_5J = C_2H_5—O—C_2H_5 + NaJ$$

Ez a reactio a legjobb bizonyítéka annak, hogy az aetherben két alkoholgyök van egy oxygenhez kötve.

A methylaether ($CH_3—O—CH_3$) színtelen gáz.

Az aethylaether ($C_2H_5—O—C_2H_5$) színtelen, mozgékony, könnyen illó, kellemes szagú folyadék, mely 35 C°-nál forr. Gőze gyulékony és levegővel keverve nagyon könnyen robban. Belélegezve altató és érzéketlenítő tulajdonsággal bír, amellett nincsen olyan kellemetlen utóhatása, mint a chloroformnak. Vízzel nagyon kevéssé keveredik, ellenben alkohollal minden arányban. Egy súlyrész aether és három súlyrész alkohol keveréke képezi a gyógyászatban használt *Hoffmann-cseppeket.*

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Az aethylaether igen jól oldja a zsírokat, olajokat és gyantákat. A laboratóriumban mint oldó és extraháló szer nélkülözhetetlen. Elpárolgásnál sok hőt köt le, azért testrészekre hozva, az elpárolgás után lokális érzéketlenséget okoz. Az aether a levegőn könnyen oxydálódik, vagyis megsavanyodik, mert az oxydáló szerek aldehydet és ecetsavat képeznek belőle.

Úgy állíthatjuk elő, hogy az aethylen előállítására szolgáló berendezésben egy rész alkohol és két rész conc. kénsavból álló keveréket 130—140 C°-nál hevítünk, közben pedig egy csapos tölcsérből alkoholt engedünk a felmelegített anyagba, mire erős aetherképződés áll be, azonban a keletkezett víz miatt hat súlyrész alkohol hozzáadása után a fejlesztést meg kell szüntetnünk, mert különben sok alkoholgőz destillál át az aetherrel együtt. Hasonló módon állítják elő az aethert gyárilag is.

Az aether előállításánál, illetőleg gyártásánál az anyag nagy robbanékonyságára való tekintettel arra kell vigyázni, hogy tűz ne érje az aethert. A retortában 3 súlyrész alkoholt összekevernek 7 súlyrész 60 B°-os kénsavval és a keveréket 130—140 C°-ra hevítik. A felmelegedett anyagban kívülről alkoholt csepegtetnek, mire megindul az aetherképződés. 15 kg kénsavval és 10 kg alkohollal megtöltött retortában folytonos alkohol hozzáadás mellett 24 óra alatt 240 kg aether állítható elő. Az átdestillált és a hűtőcsövekben lecsapódott aethert azután faszénen és NaOH-on vezetik keresztül, hogy a keletkezett kozmás anyagoktól és kénsavtól megszabaduljon. De az ilyen módon rectificált aether mindig tartalmaz SO_2-t, vizet és alkoholt, ezért tiszta aether előállításánál az aetherbe CaO-t tesznek, mely az SO_2-t és a vizet megköti. Ezután az aethert újból destillálják a mésszel s így már tiszta aethert nyernek.

MERCAPTANOK (THIOALKOHOLOK).

A mercaptanok olyan alkoholok, amelyekben az OH gyök helyébe SH gyök lépett be. Ha alkylhalogenre nem KOH-ot, hanem KSH-ot engedünk hatni, az alkoholokkal analog mercaptanok képződnek:

$$C_2H_5J + KSH = KJ + C_2H_5SH$$
aethylmercaptan

Fémes natriummal szemben úgy viselkednek, mint az alkoholok és vele *mercaptidokat* alkotnak:

$$2C_2H_5SH + Na_2 = 2NaSC_2H_5$$
aethylmercaptid

A mercaptanok illó folyadékok, forrpontjuk a megfelelő alkoholéknál alacsonyabb. Kimondhatatlan bűzös szagúak s így még a legkisebb mennyiségben is megérezhetők.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Egyes bacterium fajok a kéntartalmú vizeletet bontják, miközben az SH_2 mellett kevés mercaptan képződik.

A methylmercaptan (CH_3SH) nagyon kellemetlen szagú folyadék, mely 6 C°-nál forr. Fehérje rothadásánál képződik.

SULFAETHEREK.

Ha aethylaetherben az oxygent kénnel helyettesítjük, úgy egy sulfaether ($C_2H_5—S—C_2H_5$) keletkezik.

Az aethylsulfid vagy sulfaethyl ($C_2H_5—S—C_2H_5$) előállítható, ha a natriummercaptidot aethyljodiddal hozzuk össze:

$$C_2H_5SNa + C_2H_5J = NaJ + C_2H_5—S—C_2H_5$$

A sulfaethyl azzal a tulajdonsággal bír, hogy alkyljodiddal vízben oldható kristályos vegyületet képez:

$$C_2H_5SC_2H_5 + C_2H_5J = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > S < \begin{matrix} C_2H_5 \\ J \end{matrix} \quad \text{(sulfoniumjodid)}$$

Ezen sulfoniumjodidban a kén négyértékű.

A sulfaetherekre jellemző, hogy nehéz fémek chloridjaival, azonkívül Br vizes oldatával additiós vegyületet képeznek, melyek jól kristályosodnak:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > S + H_2Cl_2 = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > S \cdot HgCl_2$$

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > S + Br_2 = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > S \cdot Br_2$$

Ha a diaethylsulfidban ($C_2H_5—S—C_2H_5$) a két aethyl gyökben két hydrogen atomot chlorral helyettesítünk, a *dichlordiaethylsulfidot* ($C_2H_4Cl—S—C_2H_4Cl$) nyerjük, amely vegyület, amint a világháborúban volt, a jövő háborúk gázharcaiban is a legelső szerepet fogja játszani. A tiszta dichlordiaethylsulfid színtelen olaj, mely 13·4 C°-nál megszilárdul és 217 C°-nál forr. Vízben alig, aetherben, benzolban, chloroformban, alkoholban ellenben könnyen feloldódik.

A dichlordiaethylsulfidból készült a világháborúban a sárga keresztes harcigáz (Gelbkreuzkampfstoff Lost.), amely a világháborúban a leghatásosabb harcigáznak bizonyult. Talán a legerősebb sejtméreg, mely nemcsak az epithel sejteket, hanem a capillarokat és a vörös vértestecskéket is megtámadja, sőt az anyagcserét is nagy mértékben zavarja. Ha egy liter levegőben 0·07 mg van ebből az anyagból, úgy az ilyen levegőben már fél óra alatt bekövetkezik a halál. Azonban nemcsak a lélekző szerveket támadja meg, hanem a test bőrén is erős gyulladásokat hoz létre és a szemet is igen erősen izgatja. Miután lassan párolog, azok a területek, amelyek a gázzal árasztattak el, még napok múlva is igen veszélyesek, mert a bőrrel érintkezve, azonnal gyulladást idéz elő. A harcászatban mint a védelmet elő-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

segítő harcigáz vált be. A modern gázálarc az arcot, a szemet és a lélekző szerveket vele szemben meg tudja védeni, a többi testrészek hatásos megvédése azonban ezideig nincs megoldva.

ESTEREK VAGY ÖSSZETETT ÉTEREK.

Anorganikus esterek.

Ismerünk anorganikus és organikus estereket. Anorganikus esterek képződnek, ha egy anorganikus savban egy fém által helyettesíthető hydrogent egy alkyl gyökkel helyettesítünk:

$OHNO_2$	$C_2H_5ONO_2$
salétromsav	salétromsavas aethylester
$OH—HSO_3$	$C_2H_5OHSO_3$
kénsav	aethylkénsav

Keletkeznek, ha egy molekula anorganikus savból és egy molekula alkoholból egy molekula víz válik ki:

$$C_2H_5O\boxed{H + OH}HSO_3 = C_2H_5OHSO_3 + H_2O$$

Az aethylkénsav ($C_2H_5OHSO_3$) olajos folyadék, mely vízben lassan kénsavvá és alkohollá alakul át. Sói vízben oldhatók és kitünően kristályosodnak. Kénsavból és aethylalkoholból képződik. Ha a felesleges savat Ba sókkal kezeljük, úgy $BaSO_4$ és aethylkénsavas barium képződik. Ha ezt a keveréket vízbe öntjük, a $BaSO_4$ kicsapódik, a vízben oldható aethylkénsavas barium pedig feloldódik és így szűréssel elválasztható. Az aethylkénsavas barium kénsavval aethylkénsavat választ le:

$$SO_3{<}^{C_2H_5}_{O—Ba—O}{>}^{C_2H_5} O_3S + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2C_2H_5—OHSO_3$$

A diaethylkénsav ($SO_2{<}^{O—C_2H_5}_{O—C_2H_5}$) kellemes szagú folyadék, mely 208 C°-nál forr.

Előállítható ezüstsulfatból és alkyljodidból:

$$Ag_2SO_4 + {}^{C_2H_5}_{C_2H_5}{>}J_2 = 2AgJ + {}^{C_2H_5—O}_{C_2H_5—O}{>}SO_2$$

Dimethylsulfat $\left({}^{CH_3—O}_{CH_3—O}{>}SO_2\right)$ Ha a kénsavban két hydrogen atomot helyettesítünk két methylgyökkel, nyerjük a dimethylsulfatot, amelynek segítségével methylgyököket hozhatunk be szerves vegyületekbe. Víztiszta folyadék, mely már a legkisebb mennyiségben belélegezve hüdést, görcsöket és halált idéz elő. A nyálkahártyákat szintén igen erősen támadja.

A salétromsavas aethylester ($C_2H_5O—NO_2$) hevítéskor hírtelen robban.

A salétromsavas amylester ($C_5H_{11}O—NO_2$) belélegezve vértódulást idéz elő az agyban.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Organikus savak esterjei.

Ha valamely organikus sav carboxyljának hydrogenjét alkylgyökkel helyettesítjük, organikus ester keletkezik. Ezek az esterek a gyümölcsfélék szagára emlékeztető, kellemes illatú folyadékok.

Az esterek tulajdonságai. Vízzel főzve savra és alkoholra bomlanak, lúgokkal főzve pedig zsírsavas sókat és alkoholt adnak. Ez az utóbbi művelet az elszappanosítás:

$$CH_3CO—O—C_2H_5 + KOH = CH_3COOK + C_2H_5OH$$

Az esterek *esterase enzymek* hatása alatt szintén vizet vesznek fel és alkoholra és zírsavra bomlanak. Közöttük leggyorsabban a *lypasék* működnek, melyek a zsírokat (melyek szintén esterek) bontják alkotórészeikre.

Ammoniával az esterek amidot képeznek:

$$CH_3CO—O—C_2H_5 + NH_3 = CH_3CONH_2 + C_2H_5OH$$

Előállításuk. Ecetsav és aethylalkohol összekeverésénél, közönséges hőmérsékletnél lassú, magas hőmérsékletnél ellenben gyors esterképződés áll be:

$$CH_3COOH + C_2H_5OH = CH_3CO—O—C_2H_5 + H_2O$$

A képlet szerint egy molekula ecetsav, egy molekula alkoholból egy molekula víznek és egy molekula aethylesternek kellene képződnie. A valóságban azonban az átalakulási folyamat másként megy végbe. A fent említett reactio nem teljes, mert ester csak bizonyos mértékig képződik, s azután egy egyensúlyi állapot áll be, amelynél ugyanazon pillanatban ecetsavból és alkoholból annyi ester képződik, amennyi ester a keletkezett víz által alkoholra és ecetsavra bomlik. A reactiót képletes úton a következő módon fejezhetjük ki:

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftarrows CH_3CO—O—C_2H_5 + H_2O$$

Ester előállításánál mindig feles mennyiségű alkoholt kell használni, mert a termelési hányad így sokkal jobb.

Ha az estereket vízben oldjuk, savra és alkoholra bomlanak. Savak hatása alatt ez a bomlás gyorsan megy és pedig annál gyorsabban, minél erősebben van a sav dissociálva. Lúgok hatása alatt az esterek szintén elszappanosodnak; itt is nagy szerepet játszik a lúgok dissociatiós foka. Az esterek elszappanosítása egyenes arányban van a H és OH ionok concentratiojával.

A hangyasavas methylester ($H—CO—O—CH_3$) kellemes szagú, víztiszta folyadék, mely 32·5 C°-nál forr.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Előállítható hangyasav és methylalkohol hevítésével.

Ha erős fény hatása alatt chlorgázt vezetünk belé, akkor valamennyi hydrogen helyét a Cl foglalja el és

perchlorhangyasavas methylester ($Cl—CO—O—CCl_3$) keletkezik. Ez színtelen, olajos folyadék, mely 127—128 C°-nál forr és a légzőszervekre nézve a phosgen mellett a legerősebb méreg.

Ha a levegő literjében csak 0·015 mg van jelen, már egy félórai lélekzés után írtó kínok között bekövetkezik a halál. A világháború gázharcaiban ez az anyag képezte a német *zöldkeresztes harci gázt*, a francia *surpalitot*, az amerikai *superpalitot* és az angol *diphosgent*. Miután lassan párolog, a vele teleszórt terület csak hosszabb idő múlva közelíthető meg. A legjobb gázanyag ágyúcsövekből való kilövésre. A németek leghatásosabb gázanyagjai közé tartozott. Olyan gázálarcok, amelyek activ szenet és urotropint tartalmaztak, a hatása ellen teljes védelmet nyújtottak.

Az ecetsavas aethylester ($CH_3CO—O—C_2H_5$) kellemes szagú folyadék, mely 77 C°-on forr, vízmentes állapotban állandó, vízzel keverve azonban lassan átalakul alkohollá és ecetsavvá.

Úgy állítható elő, hogy destilláló lombikban — melybe egy csapos tölcsér és egy *Liebig*-hűtővel összekötött üvegcső vezet — 96%-os alkoholt és conc. kénes savat 140 C°-on hevítünk, a csapos tölcsérből pedig jégecet és alkohol keverékét csepegtetjük a megmelegített keverékbe. A keletkezett ester a *Liebig*-hűtőben való lecsapolás után egy edényben felfogható, azonban kevés ecetsavat tartalmaz:

$$CH_3COOH + C_2H_5OH = CH_3CO—O—C_2H_5 + H_2O$$

Miután a víz a keletkezett estert elszappanosítaná, a víz megkötésére conc. kénes savat kell használni.

Ecetsavas aethylester előállítható még, ha alkohol- és vízmentes ecetsav keverékébe HCl gázt vezetünk és a telítés után az egész anyagot vízbe öntjük. Az ester a vízből kiválik, mert kevéssé oldódik. A sósav bevezetésével először savchlorid képződik, mely a jelenlévő vízzel ugyan újból savat képezhetne, de mivel a vízmolekulák az alkoholmolekulákhoz képest kis számban fordulnak elő, ennélfogva a savchlorid alkohollal estert képez:

$$CH_3COOH + HCl = CH_3CO—Cl + H_2O$$
$$CH_3COCl + C_2H_5OH = HCl + CH_3CO—O—C_2H_5$$

Ha az ecetsavas aethylester ecetsavgyökében lévő methylben az egyik hydrogent brommal helyettesítjük, nyerjük a

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

bromecetsavas aethylestert ($CH_2Br—CO—O—C_2H_5$). Ez a vegyület majdnem olyan mérges, mint a cyanhydrogen; ha 1 m^3 levegőben 3 g van belőle, az ilyen levegőben való tartózkodás már halálos.

Ezt az anyagot legelőször használták a gyakorlati gázharcban és ilyen anyaggal töltött kézigránátokat a franciák már a háború előtt készítettek. A bromecetsavas aethylester nemcsak mérges, hanem izgatja a szemet és a nyálkahártyákat és ha 1 m^3 levegőben 80 mm^3 van belőle, az ilyen levegőben való tartózkodás már elviselhetetlen. Az activ szenet tartalmazó gázálarcok vele szemben tökéletes védelmet nyújtanak.

Ha a bromecetsavas aethylesterben a brom helyett jódot helyettesítünk, akkor nyerjük a

jódecetsavas aethylestert ($CH_2J—CO—O—C_2H_5$), mely vegyület szintén nagyon mérges; izgatja a szemet és a nyálkahártyákat.

Ezt az anyagot különösen az angolok használták a gázharcban. Az activ szenet tartalmazó gázálarc vele szemben tökéletes védelmet nyújt.

A magasabb C atom számmal bíró esterek nagyon kellemes szagúak és ezért különböző essentiák készítésére használják őket.

Vajsavas aethylester ($CH_3CH_2CH_2CO—O—C_2H_5$). Erősen higított állapotban ananászra emlékeztető szaga van. Előállítható vajsavas natrium, alkohol és conc. kénsav keverékének destillatiojával.

Az isovaleriansavas isoamylester
($\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH—CH_2—CH_2—O—CO—CH_2—CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$) színtelen folyadék, mely alkoholokkal higítva erősen almaszagú. Képződik, ha valeriansavas natriumot kozmás olajokkal conc. kénes sav jelenlétében destillálunk.

Az ecetsavas amylester
($CH_3CO—O—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$) a császárkörte aromáját adja.

Caprylsavas aethylester ($CH_3—(CH_2)_6—CO—O—C_2H_5$) és **caprinsavas aethylester** ($CH_3—(CH_2)_8—CO—O—C_2H_5$) keverékéből áll a borok aromáját adó *oenanthan aether.*

VIASZFÉLÉK.

A viaszfélék hasonlítanak a továbbiakban tárgyalandó zsírokhoz, de míg a viaszfélék a zsírsavak és magasabb alkoholok esterjei, addig a zsírok a zsírsavak és a glycerinalkohol esterjei. A viaszfélék a növényvilágban kisebb mennyiségben nagyon el

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

vannak terjedve és különösen a magasabb rendű növények epidermisén rakódnak le. Egyes pálmákban a viasz azonban nagyobb mennyiségben található meg. A viaszfélék a növényekben nem képeznek tartalék tápanyagot, hanem élettani szerepet töltenek be azzal, hogy a növény felületét a gyors párolgás és a külső víz hatása ellen védik.

A méhviasz palmitinsavas myricylből ($C_{30}H_{61}$—O—$C_{15}H_{31}CO$) szabad cerotinsavból ($C_{25}H_{51}COOH$) és kevés myricylalkoholból ($C_{30}H_{61}OH$) van összetéve. A *sárga viasz* az ivartalan dolgozó méhek emésztési terméke. Ha kénes sav és $K_2Cr_2O_7$ keverékével kezeljük, vagy pedig napsugarakat vezetünk reája, úgy *fehér viasz* képződik belőle.

A carnaubaviasz a Copernicia cerifera pálmában fordul elő; szabad cerotinsav és cerotinsavas myricylesterből és kevés myricylalkoholból van összetéve.

A viaszhoz hasonlít a bálna fejében található *cetvelő*. Ez majdnem tiszta palmitinsavas cethylester.

AZ ÁLLATI ÉS NÖVÉNYI ZSÍROK ÉS OLAJOK.

Az állat- és növényvilágban különböző vegyületek fordulnak elő, amelyek az állatvilágban mint közvetlen tápszerek, a növényvilágban pedig mint tartalék tápanyagok játszanak nagy szerepet; ezek a zsírok és olajok, melyek magasabb savaknak és pedig a stearin-, palmitin- és oleinsavnak glycerinnel való esterjei:

CH_2—O—CO—$C_{15}H_{31}$	CH_2—O—CO—$C_{17}H_{35}$	CH_2—O—CO—$C_{17}H_{33}$
CH —O—CO—$C_{15}H_{31}$	CH —O—CO—$C_{17}H_{35}$	CH —O—CO—$C_{17}H_{33}$
CH_2—O—CO—$C_{15}H_{31}$	CH_2—O—CO—$C_{17}H_{35}$	CH_2—O—CO—$C_{17}H_{33}$
palmitinsavas glycerid	stearinsavas glycerid	oleinsavas glycerid

A zsírok és olajok rendesen az említett három ester keverékéből állanak, azonban sokszor még más magasabb zsírsavak esterjeit is tartalmazzák, így a *caprylsav, vajsav, erucasav esterjeit*, továbbá tartalmazhatnak oxysavakat is, amelyek OH gyökökkel bírnak.

Ismerünk azonban olyan zsírokat is, amelyekben a glycerinben nemcsak három egyszerű savgyök van kapcsolva, hanem pld. két palmitin- és egy oleinsavas gyök, vagy két olein- és egy palmitinsavas gyök, pld.:

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

$$\begin{array}{l} CH_2—O—CO—C_{15}H_{31} \\ | \\ CH\ —O—CO—C_{15}H_{31} \\ | \\ CH_2—O—CO—C_{17}H_{33} \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2—O—CO—C_{15}H_{31} \\ | \\ CH\ —O—CO—C_{17}H_{33} \\ | \\ CH_2—O—CO—C_{17}H_{33} \end{array}$$

Látjuk mindjárt, hogy a glycerin középső carbon atomja ezeknél a zsíroknál négy különböző csoporttal kapcsolódik, tehát assymmetrikus és ezért ezek a zsírok optikailag activ alakban fordulnak elő. A vajból fractionáló kristályosítás segítségével sikerült előállítani az *oleobutyropalmitint*:

$$\begin{array}{l} CH_2—O—C_3H_7CO \\ | \\ CH\ —O—C_{15}H_{31}CO \\ | \\ CH_2—O—C_{17}H_{33}CO \end{array}$$

mely a vaj-, olaj- és palmitinsav gyökeit tartalmazza.

A zsírok és olajok tulajdonságai. A zsírok vízben oldhatatlanok, lúgos oldatban emulsiót képeznek. Könnyen oldódnak aetherben, benzinben, chloroformban és szénkénegben. A levegőn megavasodnak, mert oxydatio folytán alacsonyabb C atomszámmal bíró zsírsavak képződnek belőlük és ezektől származik az avasodásra jellemző, kellemetlen szag. Ha a zsírokat lypase enzymmel dörzsöljük össze, úgy szabad zsírsavakra és glycerinre bomlanak fel. Ilyen lypase van a ricinuszmagban (Ricinus communis) és a Chelidonium majusban. A lypasék segítségével már sikerült mesterséges úton előállítani estereket (így pld. amylbutyratot). Az állati gyomorban és bélben előforduló lypasék a zsírokat glycerinre és zsírsavra bontják, ha azonban bizonyos concentratioban vannak jelen, úgy a componensekből újból zsírokat alkotnak. Glycerideket sikerült synthetikus úton előállítani glycerinchlorhydrinből zsírsavas sók segítségével:

$$\begin{array}{l} CH_2—Cl \\ | \\ CH\ —OH \\ | \\ CH_2—OH \end{array} + C_{15}H_{31}COONa = NaCl + \begin{array}{l} CH_2—O—CO—C_{15}H_{31} \\ | \\ CH—OH \\ | \\ CH_2—OH \end{array}$$

De nemcsak a mono- és di-, hanem a triglycerideket is sikerült mesterséges úton előállítani.

A zsírok oxydatióját olymódon képzeljük el, hogy mindig sav és glycerin képződik, a glycerin pedig tovább oxydálódik dioxyacetonná. Erősebb oxydatiónál ezzel szemben a glycerinből glycerinsav képződik:

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

$$\begin{array}{ccccc} CH_2OH & & CH_2OH & & CH_2OH \\ | & & | & & | \\ CH\,OH & \rightarrow & CO & \rightarrow & CH\,OH \\ | & & | & & | \\ CH_2OH & & CH_2OH & & COOH \\ \text{glycerin} & & \text{dioxyaceton} & & \text{glycerinsav} \end{array}$$

A zsírok $KMnO_4$-al való oxydatiójánál a sav hydrogenjei helyébe először OH gyökök lépnek be és ennek folytán oxysavak képződnek.

A további oxydatiónál a carbonlánc elszakad és kevesebb carbont tartalmazó savak képződnek; míg erősebb oxydatiónál a carboxylek CO_2-t is veszítenek és ezért a zsírok oxydatiójánál a CO_2 mindig megtalálható. Ha telítetlen savakat oxydálunk, akkor a kettősen kapcsolt carbon atomok OH gyököket vesznek fel. Így pld. oleinsavból először dyoxystearinsav lesz:

$$\underset{\text{oleinsav}}{CH_3(CH_2)_7CH{=}CH{-}(CH_2)_7COOH} + H_2O + O =$$

$$\underset{\text{dioxystearinsav}}{CH_3(CH_2)_7CHOH{-}CHOH(CH_2)_7COOH}$$

További oxydatiónál pelargonsav ($CH_3(CH_2)_7COOH$) képződik.

A természetes zsírokban előforduló zsírsavak nem bírnak elágazó lánccal, a carbon atomok száma pedig mindig *páros*. Páratlanszámú zsírsavat természetes zsírokban még nem sikerült találni.

A zsírok és olajok előfordulása. Az állati testben, a növényekben, a növényi magvak szövetében, a gumókban, a gyökerekben és a fás részekben találhatók, de különösen a növényi magvakban van aránylag sok zsír elraktározva. Az erdeifenyő virágporában 10%, a Lycopodium spórákban pedig sokszor 50%, a kalapgombákban (Agaricaceae, Polyporaceae stb.) 5—7% zsír is van elraktározva. Egy és ugyanazon növényfajnál, melegebb éghajlat alatt élő egyedek magvaiban sokkal több a zsír, mint a mérsékelt éghajlat alattiakéban, ami valószínűleg az intenzívebb hőhatással hozható kapcsolatba.

Adolf Mayer szerint a zöld fű 0·7%, a rozsszalma 2%, a kukorica 7%, a lenmag 34% zsírt tartalmaz.

Ebermayer szerint a tölgymakk zsírtartalma friss állapotban 2—3%, a bükkmakké 25%, a hársmagé 40%, a Pinus strobus magjáé 30%, a mogyorómagé 55%.

A növényekben előforduló zsírok sohasem egy, hanem mindig több ester keverékéből állanak, de ezek közül az egyik min-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

dig túlsúlyban van. Ha a stearin- és palmitinsavas ester van túlsúlyban, akkor az anyag keményebb; ezek a szilárd és félszilárd zsírok, de ha az oleinsavas glycerid van túlsúlyban, a zsírok puhák, folyékonyak; ezek az úgynevezett olajok.

Zsírok és olajok nyers anyagokból való előállítása. A zsírokat nyers anyagokból préseléssel, olvasztással vagy oldószerekkel való extrahálással nyerik. Az ilymódon kapott zsírt kevés kénes savval, vagy $ZnCl_2$ segítségével tisztítják. A zsírban és a viaszban lévő festékanyagokat oxydatiós szerekkel $K_2Cr_2O_7$-tal vagy $KMnO_4$-al távolítják el, vagy pedig az oxydatióra a levegő oxygenjét használják fel, mely a festékanyagokat szintén szétroncsolja.

A zsírok és olajok synthetikus előállítása. Ha a glycerinbe egy magasabb molekulasúlyú zsírsav gyökét akarjuk behozni, úgy a zsírsav és glycerin hevítésével eredményt elérni nem tudunk, miután α és β monoglycerid képződik:

$CH_2—O—R$	$CH_2—OH$
$CH\ OH$	$CH—O—R$
CH_2OH	CH_2OH
α glycerid	β glycerid

azonkívül diglyceridek is képződnek, amelyeket a monoglyceridektől elválasztani nem lehet.

A monoglycerid előállítását tehát úgy végezzük, hogy α halogenhydrint $\begin{pmatrix} CH_2—Cl \\ | \\ CH—OH \\ | \\ CH_2OH \end{pmatrix}$ a bevezetendő sav káli vagy ezüst sójával hevítjük, mikor a keletkezett monoglyceridben pontosan megállapítható, hogy melyik helyen lépett be a savgyök a glycerinbe. A di- és triglyceridek, sőt az activ glyceridek synthezise is ma már szintén meg van oldva.

A zsírok és olajok kimutatása. A zsírokat minőségileg az acrolein próbával mutatják ki. Ha az eprouvettában a zsírt $KHSO_4$-tal hevítjük, zsírsav és glycerin képződik. A glycerin acroleinná oxydálódik, mely a szagáról felismerhető. A zsír faját nagyon nehéz külsőleg meghatározni, ellenben vannak bizonyos állandók, melyek a zsír összetételére tájékozást adnak. Ezek között az *elszappanositási számot*, a *jódszámot* és

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

a *savszámot* említem meg. Az elszappanosítási szám azt mutatja, hogy hány milligramm KOH szükséges egy gramm zsír elszappanosítására.

Az eljárás az, hogy ismert titerű alkoholos KOH-al elszappanosítunk egy gramm zsírt és a megmaradt lúgot ismert titerű savval titráljuk.

A jódszám azt a jódszázalékot mutatja, melyet valamely zsírban lévő telítetlen sav felvenni képes. E szám meghatározására a zsírt chloroformban oldják és az oldatot egy bizonyos mennyiségű jód oldatához adják. A jódnak egy részét telítetlen zsírsavak veszik fel, a le nem kötött jódmennyiséget pedig ismert jódoldatra beállított natriumthiosulfattal határozzák meg.

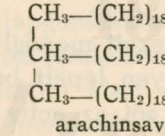
A savszám egy változó szám, mely azt mutatja, hogy a zsírban mennyi szabad zsírsav található. A zsírt aetheralkoholban oldják és phenolphtalein indicator használata mellett kálilúggal titrálják.

A zsírokat növényi és állati zsírokra osztályozzuk. A növényi zsírok lehetnek szilárdak és folyékonyak. A folyékony növényi zsírok lehetnek nem száradók, félig száradók és száradók. Az állati zsírok lehetnek folyékonyak, félszilárdak és szilárdak.

Növényi zsírok és olajok.

Nem száradó növényi zsírok vagy olajok. Ezek alacsony zsírsavak és glycerin esterjeiből, különösen pedig az oleinsav és glycerin esterjeiből állanak.

Az olivaolaj: 82—95% olajsavas, kevés linolsavas és 5—17% palmitin- és kevés arachinsavas glyceridből áll:



arachinsavas glycerid

Ha az olajbogyót (Olea europaea) magjától és héjától megtisztítjuk és gyengén sajtoljuk, majdnem tiszta oleinsavas glyceridet kapunk, mely igen jó ételolaj. A héjából és magjából kisajtolt olajat pedig szappangyártásra használják. Az olivaolaj a nem száradó növényi olajoknak jellegzetes képviselője.

Mogyoróolaj. A Corylus avellana magjaiból préselik és 85% olajsavas, 9% palmitinsavas, 1% stearinsavas glyceridből áll, de tartalmaz még más telítetlen zsírsavat is. Kitünő ételolaj.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Tölgymakkolaj. A tölgymakk (Quercus) extrahálásával nyerik. Hosszabb idő után stearin válik belőle.

Ricinusolaj. A ricinus (Ricinus communis) magvaiból nyerik. Túlnyomórészt *rizinolsav* ($CH_3—(CH_2)_5CHOH—CH=CH—(CH_2)_8COOH$) és *isorizinolsav* ($C_{17}H_{32}OHCOOH$) glyceridje, de tartalmaz kevés tristearint is. Olajsavas glycerid nincs benne. Hashajtó tulajdonsága a rizinolsavtól ered. Hashajtónak azonban csak a hidegen préselt ricinusolaj alkalmazható, mert csak ez mentes a nagyon mérges *rizin* alkaloidától.

Félig száradó növényi olajok.

Kukoricaolaj. A kukorica (Zea Mays) magjának csirájából készítik. Világossárga, nagyon kellemes ízű és szagú olaj, mely sok zsírsav glyceridjének keverékéből áll. *Arachinsav* ($CH_3—(CH_2)_{18}COOH$), *palmitinsav, oleinsav* és *linolsav* ($CH_3—(CH_2)_4—CH=CH—CH_2—CH—(CH_2)_7COOH$) glyceridjei vannak meg benne.

Gyapotmagolaj. A Gossypium herbaceum hámozott magjából nyerik világossárga olaj alakjában. Nagyon jó ételolaj. Legnagyobbrészt palmitin-, stearin-, olein- és linolsavas glyceridből áll, de tartalmaz kevés linolensavas

($CH_3—CH_2—CH=CH—CH_2—CH=CH—CH_2—CH=CH—(CH_2)_7—COOH$)

glyceridet is.

Bükkmagolaj. A bükk (Fagus silvatica) makkjából nyerik hidegben való préseléssel. Világossárga, teljesen átlátszó, nagyon kellemes szagú és ízű olaj, mely túlnyomórészt oleinsavas glyceridből áll, azonban kevés palmitint és stearint is tartalmaz. Melegben préselt bükkmakkolaj csak világításra használható.

Száradó növényi zsírok és olajok.

A repceolaj (Brassica Napus) legnagyobbrészt oleinsavas, erucasavas, rapinsavas glyceridből és kevés stearinsavas és arachinsavas glyceridből áll.

A lenmagolaj 40%-os mennyiségben nyerhető a len (Linum usitatissimum) magjából, 16—20 C° között merevedik meg, azonban könnyen avasodik. Legnagyobbrészt a telítetlen olajsav, linolsav, linolensav, isolinolensav glyceridjeiből áll, de tartalmaz 10% palmitin- és myristinsavas ($CH_3[CH_2]_{12}COOH$) glyceridet is. Ha a lenmagolajat ólomoxyddal hevítjük, ú. n. firnis keletkezik. A firnis nagyon gyorsan szárad, mert a

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

benne levő fémvegyületek az oxydatiót katalytikailag elősegítik. A lenolaj krétával keverve az üvegesek által használt kittet adja.

A dióolaj a dió (Juglans regia) préselésével készül. Nagyon sok linolsavas és kevés olajsavas glyceridet tartalmaz, de található benne laurinsavas és myristinsavas glycerid is. Könnyen avasodik.

Akácmagolaj. Robinia Pseudoacacia magjaiból nyerik. Nagyon gyorsan száradó olaj, mely stearinsav, erucasav, oleinsav, linol és linolensav glyceridjeiből áll.

Szilárd növényi zsírok és olajok.

Pálmaolaj. Az Elaeis guinensis és az Elaeis melanococca nevű pálmafák gyümölcséből készül. Közönséges hőmérsékletnél vajszerű kinézésű. Legnagyobbrészt palmitinsavas glyceridből áll, de kevés sterinsavas és oleinsavas glyceridet is tartalmaz. Feltűnő, hogy benne 40% szabad zsírsav is található. Nagyban a szappan és a gyertya készítésénél használják.

Kakaóvaj. A Theobroma Cacao terméséből nyerik. Sárgás fehér vajszerű anyag, mely csokoládéra emlékeztető szaggal bír. Palmitin-, stearin- és arachinsav glyceridjeiből áll. A csokoládé gyártásnál és az illatszer iparban használják.

Állati származású zsírok és olajok.

Ebbe a csoportba tartoznak a különböző csukamájolajok, melyek részben halak májából, részben pedig a tengerben élő cápák, delfinek, cetek és a fókák zsírjából készülnek. Legnagyobbrészt trioleinsavból (70%), tripalmitinsavból (25%), kevés tristearinsavból és cholesterinből ($C_{27}H_{45}OH$) állanak.

A faggyú a szarvasmarha, kecske és juh hasüregében előforduló zsír. Legnagyobbrészt stearin-, palmitin- és oleinből áll. A faggyúban nemcsak egyszerű glyceridek vannak jelen, hanem a distearo-palmitin, dipalmito-olein és a stearo-palmito-olein is megtalálható benne. Normális hőmérsékletnél szilárd és belőle készül a művaj vagy margarin.

Erre a célra a faggyút óvatosan megolvasztják és 20—25 C°-ra hűtik le, miáltal majd az összes stearin kiválik, mely azután sajtolással eltávolítható. A lesajtolt olajos anyag két súlyrészét egy súlyrész tejjel keverik és azután vajjá köpülik. A margarinba még egy kevés szezámolajat és kevés festékanyagot is adnak.

A margarin épen úgy mint a vaj, félkemény zsír.

A vaj az összes emlősök tejében emulsio alakjában fordul elő. A tejből hosszabb állás után a felületre kerül, tejfelt ké-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

pezvén. A tehénvaj 10 különböző glyceridből áll. Ezeknek kilenctized részét képezi az olein, stearin és palmitin, egytized részét pedig a vaj-, capron-, capryl-, laurin-, myristin- és arachynsavak glyceridjei. Az alacsony glyceridek könnyen bomlanak és emiatt avasodik olyan könnyen a természetes vaj. A művajtól a természetes abban különbözik, hogy elszappanosításánál vajsav képződik, amely a szagáról könnyen felismerhető, míg a margarin elszappanosításánál illó zsírsavak nem keletkeznek. A vajban a glycerideken kívül tejcukrot és caseint is találunk.

A sertészsír stearin, palmitin, myristin, laurin és oleinből áll; vajsavas glyceridet nem tartalmaz. Nagyon könnyen avasodik, azonban kevés bensoe gyantával emelni lehet a tartósságát.

A libazsír palmitint, stearint és oleint, azonkívül kevés vajsavas és capronsavas glyceridet is tartalmaz.

A gyapjúzsír a gyapjú mosásánál képződik, ha azt lúgos oldatban végzik. Vizzel szétdörzsölve adja a lanolint, mely a kenőcsök alapanyagát képezi. Nem tartalmaz glycerideket, hanem terpenszerű cholesterinek és izocholesterinek zsírsavakkal való esterjei, továbbá szabad cerylalkohol, carnaubilalkohol, myristinsav, cerotinsav, carnaubasav és lanozerinsav van benne.

A csontzsír. A csontok 10% vizet, 15% zsírt, 50% calciummagnesiumphosphatot és 25% enyvet tartalmaznak. A csontokból a 15% zsírt olymódon távolítják el, hogy vizzel kiolvasztják vagy pedig benzinnel, benzollal vagy tetrachlormethannal kiextrahálják. A csontzsírból készítik a szappanok nagy részét.

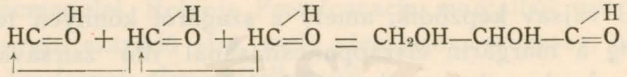
A patazsír. Ezt a zsírt ökrök és tehenek patáiból készítik. 80% olajsavas és 20% stearin és palmitinsavas glyceridből áll. Csak igen nehezen avasodik, ami miatt órák és fegyverek kenésére alkalmazzák.

A zsírok keletkezése a növényekben.

Az előbbiekből tudjuk, hogy a zsírok glycerinből és zsírsavból állanak és ezért a növényben mind a két componensnek külön kell képződnie, majd pedig — valószinüleg lypase-enzymek hatása alatt — zsírrá kapcsolódnia. A glycerin a növényekben közvetlenül az assimilatio folyamán keletkezik. A fo-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

lyamat könnyen megmagyarázható. Az assimilatiós reactiónál, melynél először szőlőcukor keletkezik, a formalaldehyd molekulák condensatiója már a harmadik formalinmolekula condensatiójánál megáll, egy aldehyd keletkezik, mely reducáló enzymek hatása alatt glycerinné reducálódik. Ez az aldehyd a glycerinaldehyd.



(Lásd az aldol condensatiót és az assimilatiót.)

De glycerin képződhetik kész szőlőcukorból is, ha ez két molekula glycerinaldehydre bomlik:

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_3H_6O_3$$

mely csak azután reducálódik glycerinné. Ez az utóbbi eset különösen akkor állhat elő, ha a tartalék szénhydrátokból zsírok keletkeznek. A zsírsavak képződését a cukrokból már nehezebben érthetjük meg. *E. Fischer* szerint a 18 C atomot tartalmazó zsírsavak úgy jönnek létre, hogy először három glucose molekula kapcsolódik egymással, minek folytán aztán reductio útján létrejön a zsírsav. Így csak a 18 C tartalmazó zsírsavak keletkezését tudjuk megérteni, a többi zsírsavak képződését azonban nem. Újabb felfogások azt hangoztatják, hogy a zsírsavak cukorból képződnek acetaldehyden keresztül. Ezt az elméletet igen támogatja az a felfedezés, hogy a cukrok erjedésénél közbeeső termék gyanánt acetaldehyd keletkezik. Az acetaldehyd molekulákat a *carbolygase ensym* — amely minden növényben megvan — úgy kapcsolja össze, hogy zsírsav képződik.

Ezt az elméletet majdnem teljességében támogatja az *Endomyces vernalis* nevű erjesztőgomba viselkedése. Ez a gomba azzal a tulajdonsággal bír, hogy alkoholos oldatban sejtjeiben igen nagy mennyiségű zsírt halmoz fel. Miután azonban az alkoholból való zsírképződést igen nehéz megérteni, *Haehn* azt állította, hogy ennél a gombánál az alkohol oxydatiós termékéből: az acetaldehydből képződik a zsír. Ezért alkohol helyett a gombát acetaldehyd oldatban tenyésztették, amire szintén bekövetkezett a zsírkéződés. S végül miután a cukorból való zsírképződést úgy képzeljük el, hogy először a piroszőlősav, azután acetaldehyd, aldol, végül pedig zsír keletkezik, azért a gombát piroszőlősav és aldol oldatában tenyésztették,

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

mire szintén zsír keletkezett. Ezzel az acetaldehyd szerepe a zsírképződés körül tisztázva volna annál is inkább, mert mikor sulfittal lekötötték az aldehydet, zsírképződés nem következett be.

Ha tehát a növényben a glycerin és a szabad zsírsav az előbb említett módokon képződött, akkor bizonyos concentratio mellett a lypase ensym estert, tehát zsírt alakít belőlük. Ez a felfogás különösen azóta jogosúlt, mióta lypasék segítségével glycerinből és zsírsavakból estereket sikerült előállítani.

A csírázás alatt levő magvakban a zsírok megint cukrokat képeznek és valószínű, hogy épen a megfordított jelenségen mennek keresztül, mint akkor amikor cukrokból keletkeztek. Ez a jelenség azonban már oxydatiós folyamat.

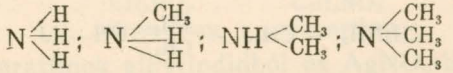
A zsírok szerepe az állati szervezetben.

Az állati szervezetben a zsírok cukrokból, de elméletileg aminosavakból is keletkezhetnek. Az utóbbi feltevést támogatja az a tapasztalat, hogy a fehérjék bomlási termékeiből, az aminosavakból is keletkezhetnek cukrok. (Lásd aminosavak.) Vannak nagyon jó kísérleti adatok, melyek azt bizonyítják, hogy az állati szervezet a zsírok legnagyobb részét a táplálékúl használt cukrokból készíti. Sok ilyen táplálék felvétele után a zsír a szervezetben elraktározódik, hogy aztán éhség vagy nehéz munka után megint felhasználódjék. Érdekes, hogy a zsír az állati szervezetben phosphormérgezések alkalmával egyes szervezetekben felhalmozódik (mint pl. a májban), más helyekről pedig eltűnik.

Az állati szervezet azonban nemcsak cukrókból, hanem táplálékul felvett zsírokból is képez új zsírokat, amennyiben a táplálléknak felvett zsír a bélben alkatrészeire bomlik és ezek a bélepitheliumokban megint zsírrá egyesülnek.

AZ AMINOK.

Ha ammoniában egy, két vagy három hydrogen atomot alkylokkal helyettesítünk, aminok keletkeznek. Egy alkylgyök helyettesítésével primaer, két alkylgyök helyettesítésével secundaer, három gyök helyettesítése esetén pedig tertier aminok képződnek.



ammonia primaer amin secundaer amin tertiaer amin

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Az aminok közös tulajdonsága, hogy — erős bázisok lévén — savakkal sókat képeznek, vizes oldatban jobban vezetik az áramot, mint az NH_4OH.

Ha az ammonium hydroxidba három methylgyököt helyettesítünk egy quarter bazis képződik, mely szintén erősen lúgos tulajdonsággal bír.

Primaer aminok tulajdonságai. A primaer aminok salétromossavval alkoholokat adnak

$$CH_3NH_2 + HNO_2 = CH_3OH + H_2O + N_2$$

Benzolsulfosavchloriddal is reagálnak; a keletkezett termék savanyú kémhatású és KOH-ban oldódik:

$$CH_3NH_2 + \underset{\text{benzolsulfochlorid}}{C_6H_5SO_2Cl} = CH_3NH—SO_2C_6H_5 + HCl$$

A primaer aminok kálilúggal és pár csepp chloroformmal *izonitrilt* adnak, mely rettenetes bűzéről ismerhető fel.

$$CH_3—NH_2 + 3KOH + CHCl_3 = 3KCl + 3H_2O + \underset{\text{izonitril}}{CH_3—N{\equiv}C}$$

Primaer aminok előállítása. Ezek az aminok előállíthatók a *Hoffmann A. W.* reactio segítségével savamidokból KOH és brom segítségével.

$$CH_3CO—NH_2 + Br_2 + KOH = KBr + CH_3—CONHBr + H_2O$$
$$CH_3—CONHBr + KOH = KBr + CO_2 + CH_3NH_2$$

Sekundaer aminok tulajdonságai. Salétromossavval nitrosoaminokat képeznek:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!NH + HNO_2 = H_2O + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!N—N{=}O$$

ezek azonban conc. sósav hatása alatt újból másodlagos aminokká alakulnak át, amiből az következik, hogy a nitroso csoport nitrogenhez van kötve, mert ha carbonhoz volna kötve, akkor a regeneratio nem menne oly könnyen.

Benzolsulfosavchloriddal neutralis vegyületet adnak, amelyek KOH-ban nem oldódnak.

A secundaer aminok előállítása. A másodlagos aminokat primaer aminokból és alkylhalogenből lehet előállítani. A keletkezett sóból kálilúggal fel lehet szabadítani a másodlagos amint:

$$CH_3NH_2 + CH_3J = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!NH—HJ$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!NH—HJ + KOH = H_2O + KJ + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!NH$$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A tertier aminok tulajdonságai. Jellemző rájuk, hogy salétromossavval, épen így benzolsulfochloriddal nem reagálnak. Methyljodiddal főzve csak egy methylgyököt vesznek fel. A tertier aminok az isonitril reactiót nem adják, de nem reagálnak széndisulfiddal sem.

A methylamin (CH_3NH_2). Előfordul a Mercurialis félékben, a kálmus gyökérben (Acorus Calamus) azonkívül a Crataegus oxyacantha virágjában, a csontolajban és a fakátrányban. Képződik azonkívül organikus vegyületek bomlásánál, de megtalálható a sózott hering nedvében is. Létrejön, ha meleg kálilúg oldatába olyan kálilúgot csepegtetünk, amelyben acetamid és brom van oldva. A keverékből a keletkezett methylamint vízgőzzel ledestilláljuk és sósavban fogjuk fel. Az így nyert sósavasaminsót jéghűtés mellett KOH-dal kezeljük, amikor a methylamin felszabadul. Színtelen ammoniára emlékeztető gáz. Az ammoniától abban különbözik, hogy világossárga lánggal ég el.

A dimethylamin $\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!NH\right)$ szintén gáz, a rothadó húsban és a sózott heringben fordul elő.

A trimethylamin $\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!N\right)$ A sózott heringben fordul elő, továbbá fehérjék rothadásánál képződik.

Előállítható formalinnak és salmiáknak zárt edényben való hevítése utján. Ammoniára és a hal szagára emlékeztető gáz.

Az aminokhoz tartozik a putrescin és a cadaverin is.

Putrescin ($NH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—NH_2$). Tetramethylendiamin. A normal buthan diaminja. Hús és hulla rothadásánál keletkezik.

Cadaverin ($NH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—NH_2$). Pentamethylendiamin. Fehérje és hús rothadásánál keletkezik. Hidegben kristályosodó folyadék, mely erősen piperidin szagú. Előállítható dichlorpentanból ammonia segítségével.

NITROVEGYÜLETEK (NITROPARAFFINOK).

Ha valamely szénhydrogen egy hydrogenjét az NO_2 csoporttal helyettesítjük, nitrovegyület keletkezik:

CH_3NO_2	$C_2H_5NO_2$
nitromethan	nitroaethan

A nitroparaffinok alkyljodidból és $AgNO_2$-ból keletkeznek:

$$C_2H_5J + AgNO_2 = C_2H_5NO_2 + AgJ$$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A reactionál azonban két isomer vegyület képződik. Egyik 17 C°-nál, a másik 114 C°-nál forr. Ha az elsőt valamely lúggal kezeljük, akkor alkohol és a salétromossav megfelelő sója képződik. Ez arra mutat, hogy a vegyület nem lehet más, mint aethylnitrit vagy aethylsalétromsavasester:

$$C_2H_5O—NO + KOH = C_2H_5OH + KNO_2$$

mivel a regeneratio igen könnyen megy. A 114 C°-nál forró vegyület pedig a nitroaethan. Ha ezt kálilúggal kezeljük, alkohol nem képződik, de reductio által primaeraminná alakítható át.

$$C_2H_5NO_2 + H_6 = 2H_2O + C_2H_5NH_2$$

T u l a j d o n s á g o k. A nitroparaffinok színtelen, erősen aetherikus szagú vegyületek. Primaer, secundaer és tertier nitrovegyületeket ismerünk. A primaer nitrovegyületek salétromossavval olyan vegyületeket képeznek, amelyek alkáliákban vérvörös színnel oldódnak.

$$CH_3—CH_2—NO_2 + HNO_2 = CH_3—C\begin{matrix}N—OH\\NO_2\end{matrix} + H_2O$$

alkylnitrolsav

A secundaer nitrovegyületek salétromossavval pseudonitrolokat adnak; ezek megolvasztva kék színűek lesznek:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C<\begin{matrix}H\\NO_2\end{matrix} + HNO_2 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C<\begin{matrix}NO\\NO_2\end{matrix} + H_2O$$

Az elsődleges és másodlagos nitrovegyületek lúgos oldatban $FeCl_3$-dal vörös színű reactiót adnak.

A tertier nitrovegyületek salétromossavval nem reagálnak. Valamennyi nitrovegyület robbanó.

Ha a nitromethanban a methylgyök három hydrogen atomját chlorral helyettesítjük

chlorpikrin (CCl_3NO_2) keletkezik. Ez színtelen, könnyen mozgó folyadék, amely 64 C°-nál megszilárdul és 112—113 C°-nál forr. Vízben nem oldódik.

Ez az anyag képezte a világháborúban a német *klop* vagy a francia *aquinit* mérges gázt és igen nagy tömegekben használták a gázharcokban. A chlorpikrin gőzei igen izgatják a szem szaruhártyáját; ha egy millió súlyrész levegőben 2—25 súlyrész chlorpikrin van, a szemek becsukódnak, ha pedig 1 m³ levegőben 19 mg van belőle, akkor már az ilyen levegőben a tartózkodás lehetetlen. A chlorpikrin azonban igen mérges anyag is; ha 1 m³ levegőben 2 g van belőle, akkor már egy perc alatt irtózatos köhögési rohamok után bekövetkezik a halál. A modern gázálarc activ szénnel töltve tökéletes védelmet nyút vele szemben. Újabban igen jól használják rovarok és patkányok pusztítására.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

PHOSPHINEK, ARSINEK ÉS STIBINEK.

Ha arsen-, phosphor- és antimon-hydrogenekben a hydrogen atomokat alkylokkal helyettesítjük, arsinok, phosphinok és stibinek keletkeznek.

A phosphinek gyenge bázisok és igen bűzös folyadékok, melyek már a levegőn meggyúladnak a P és O közötti nagy affinitás miatt. Ismerünk primaer, secundaer és tertier phosphinokat. A primaer phosphin oxydatiójával egy phosphosav keletkezik:

$$PH_2—CH_3 + O_3 = O=P\begin{matrix}OH\\OH\\CH_3\end{matrix}$$

methylphosphin — methylphosphorsav

A methylphosphorsavat az orthophosphorsavból úgy vezethetjük le, hogy egy OH gyököt egy CH_3 gyökkel helyettesítünk

$$O=P\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix} \qquad O=P\begin{matrix}OH\\OH\\CH_3\end{matrix}$$

orthophosphorsav — methylphosphorsav

A secundaer és tertier phosphinek oxydatiós termékei szintén az orthophosphorsavból vezethetők le.

Az arsinek már nem bírnak bázikus tulajdonsággal. Szintén primaer, secundaer és tertier arsineket ismerünk. A tertier arsinek halogenalkylokkal arsonium bázisokat adnak.

$$As\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix} + CH_3Cl = Cl—As\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

trimethylarsin — arsonium bázis

Az arsin leszármazottak közé tartozik a

kakodyloxid $\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>As—O—As<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)$ mely úgy állítható elő, hogy ecetsavat és As_2O_3-ot hevítünk. Igen bűzös szagú folyadék. Sósavval kezelve még sokkal bűzösebb

kakodylchlorid képződik $\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>As—Cl\right)$, mely a levegőn meggyullad.

A s t i b i n e k a levegőn szintén meggyulladnak.

AZ ALKYLGYÖKÖK FÉMVEGYÜLETEI.

Ezekben a vegyületekben egy fématom közvetlenül a carbon atomhoz kapcsolódik. Így ha a methanban egy hydrogen atomot Na-al helyettesítünk,

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

methylnatrium $(C\begin{cases}H\\H\\H\\Na\end{cases})$ képződik, melyet hosszú kísérletezés után sikerült előállítani. Színtelen amorph por, mely a levegőn meggyullad.

A lithium methyl $(C\begin{cases}H\\H\\H\\Li\end{cases})$ kristályos szerkezetű.

Ha a fém kétértékű, akkor két alkylgyököt is kapcsolhat. Ilyen vegyület a

zinkmethyl $(Zn<^{CH_3}_{CH_3})$ és a **zinkaethyl** $(Zn<^{C_2H_5}_{C_2H_5})$. Ezek folyadékok, melyek már a levegőn meggyulladnak. Mindkettőt hydrogen atmospherában állítják elő oly módon, hogy zinket alkyljodiddal destillálnak. Míg a zinkalkylok a levegőn meggyulladnak, addig a

magnezium alkylhalogenek $(Mg<^{CH_3}_{Br})$ a levegőn nem gyulladnak meg. Ezeket *„Grignard vegyületek"* név alatt a syntetikus eljárásoknál használják. Így pl. széndioxyddal és vízzel savakat adnak

$$Mg<^{CH_3}_{Br} + CO_2 = C\begin{cases}O-Mg-Br\\O\\CH_3\end{cases}$$

$$C\begin{cases}O-Mg-Br\\O\\CH_3\end{cases} + H_2O = CH_3-C\begin{cases}OH\\O\end{cases} + Mg<^{OH}_{Br}$$

Ezek a szerves magnesium-alkylhalogen vegyületek a syntetikus chemiában olyan jelentőségre tettek szert, mint egyetlen más vegyület sem; a zinkalkylokkal szemben az az előnyük, hogy könnyebben kezelhetők, általánosabban használhatók és nagyobb kihozatalt biztosítanak.

CYANIDOK ÉS ISOCYANIDOK.

Ha a methanban vagy más szénhydrogenben egy H atomot $(-C\equiv N)$ csoporttal helyettesítünk, amelyben tehát a N atom háromértékű, akkor egy *cyanid* vagy *nitril* képződik $(CH_3-C\equiv N)$ melyben a carbon atom a methyl gyökhöz kapcsolódik. Ha azonban egy 5 értékű nitrogen atomot képzelünk el, melyhez egy carbon atom 4 értékűségével kapcsolódik, akkor a $-N\equiv C$ gyököt nyerjük, melynél a nitrogen atom egyik értékűsége sza-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

bad. Ha most ehhez az értékűséghez kapcsolunk egy methylgyököt, egy *isocyanid* vagy *isonitril* keletkezik ($CH_3—N\equiv C$), mely kimondhatatlanul bűzös anyag.

Tulajdonságaik. A cyanidok anorganikus savakkal víz felvétele mellett, ammoniafejlődés közben organikus savvá egyesülnek és az ilymódon keletkezett savban ugyanannyi carbonium atom van, mint a cyanidban. Az isocyanidok anorganikus savak hatása alatt egy amint és egy oly organikus savat adnak, mely kevesebb carbon atomot tartalmaz, mint az isocyanid.

$$CH_3CN + 2H_2O = CH_3COOH + NH_3$$
$$CH_3—N\equiv C + 2H_2O = CH_3NH_2 + HCOOH$$

Ezek a reactiók mutatják, hogy a cyanidnál a methylgyök a carbonhoz, az isocyanidnál pedig a nitrogenhez van kötve.

Cyanidek előállítása. Ha az alkyljodidokat alkoholos oldatban nyomás mellett KCN-al hevítjük, cyanidok keletkeznek.

$$C_2H_5J + KCN = KJ + C_2H_5CN$$

A cyanidok előállíthatók még savamidok destillatiojával

$$\underset{\text{acetamid}}{CH_3CONH_2} = CH_3CN + H_2O$$

Az alifás cyanidokat jellemzi, hogy NH_2OH-t vehetnek fel és *amidoxymokat* adnak

$$C_2H_5CN + NH_2OH = C_2H_5—C\begin{matrix}\nearrow N—OH \\ \searrow NH_2\end{matrix}$$
amidoxym

Methylcyanid (CH_3CN). Kellemes szagú folyadék, mely 81·5 C°-nál forr. Előfordul a kőszénkátrányban. Képződik ha ecetsavanhydridet acetamiddal hevítünk:

$$\begin{matrix}CH_3CO \\ CH_3CO\end{matrix}>O + CH_3CONH_2 = \underset{\text{diacetamid}}{\begin{matrix}CH_3CO \\ CH_3CO\end{matrix}>NH} + CH_3COOH$$

A diacetamid tovább hevítve a methylcyanidot adja:

$$\begin{matrix}CH_3CO \\ CH_3CO\end{matrix}>NH = CH_3CN + CH_3COOH$$

Az isonitrilek előállíthatók, ha a primaer aminokat egy csöpp chloroform jelenlétében kálilúggal hevítjük:

$$CH_3NH_2 + CHCl_3 + 3KOH = 3KCl + 3H_2O + CH_3—N\equiv C$$

Az isonitrilekre jellemző, hogy savakkal főzve primaer-aminokra és hangyasavra bomlanak:

$$C_2H_5—N\equiv C + 2H_2O = C_3H_5NH_2 + HCOOH$$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A methylizocyanid vagy **methylcarbylamin** ($CH_3—N\equiv C$). Nagyon bűzös folyadék, mely 60 C°-nál forr. Legegyszerűbben előállítható, ha *dialkylsulfatot* KCN-re engedünk hatni. A többi isocyanid is kimondhatatlanul bűzös anyag. Az isocyanidok primaer aminok kimutatására érzékeny reagensek.

AZ EGYÉRTÉKŰ ÉS EGYBÁZISU ZSIRSAVAK HALOGEN-LESZÁRMOZOTTJAI.

Ha valamely zsírsavban a carboxyl hydroxylját chlor atommal helyettesítjük, savchloridok keletkeznek:

$$CH_3C(=O)Cl\ ;\quad CH_3—CH_2—C(=O)Cl\ \text{stb.}$$

Savchloridok keletkeznek akkor is, ha savakat phosphor trichlorid hatásának teszünk ki:

$$3CH_3C(=O)Cl + 2PCl_3 = 3CH_3COCl + P_2O_3 + 3HCl$$

Hogy a chlor valóban a carboxyl OH csoportját váltja fel, arra legjobb bizonyíték, hogy vízzel a savchlorid újból organikus savat és sósavat ad, ami nem volna lehetséges, ha a chlor a methylgyökhöz kapcsolódna.

$$CH_3C(=O)Cl + H_2O = CH_3COOH + HCl$$

Az összes savchloridokra jellemző, hogy vízzel regenerálódnak, de ez a magasabbrendűeknél csak hevítés után következik be.

A magasabb savak azonban túl erősen reagálnak PCl_5-al és azért ezek halogen leszármazottjainak készítésénél a keletkezett savchloridok bomlásnak vannak kitéve.

A savhaloidok tulajdonságai. A savchloridok alkoholokkal lúgos oldatban estereket képeznek:

$$CH_3COCl + C_2H_5OH = HCl + CH_3CO—O—C_2H_5$$

Primaer és secundaer aminokkal és ammoniaval amidokat adnak:

$$CH_3COCl + NH_3 = HCl + \underset{\text{acetamid}}{CH_3CONH_2}$$

Tertier aminokkal nem reagálnak.

Zsírsavas sókkal anhydrideket adnak:

$$CH_3COCl + CH_3COONa = NaCl + \underset{\text{ecetsavanhydrid}}{\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}>O}$$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Acetychlorid (CH_3COCl). Az acetylchlorid színtelen, szúrós szagú folyadék, mely 51 C°-nál forr. Az organikus chemiában hydroxylgyökök kimutatására használják, mivel az acetylchlorid OH-ot tartalmazó vegyületekkel estereket képez, amit úgy tudhatunk meg, hogy a keletkezett ester elszappanosításánál ecetsav keletkezik.

Előállítható, ha jégecetbe jó hűtés mellett PCl_3-t csepegtetünk és az egészet ledestilláljuk egy olyan lombikba, amelyhez vizes levegő nem férhet.

HALOGENEZETT ORGANIKUS SAVAK.

Ha a zsírsavakban nem a carboxyl OH gyökét, hanem a többi carbonatom hydrogenjeit helyettesítjük halogennel, akkor halogentartalmú organikus savak keletkeznek. Mivel a carboxyl csoport változatlan marad, azért ezek a vegyületek sav tulajdonsággal bírnak. Az ecetsavból ily módon képződik a mono-, di- és trichlorecetsav ($CH_2ClCOOH$; $CHCl_2COOH$; CCl_3COOH).

A halogenezett savak tulajdonságai. Minél több halogent helyettesítünk az ecetsavba, a sav erőssége annál nagyobb. A chlorozott savak azonban erősebbek mint a Br és J leszármazottak.

Vannak α β és γ állású halogenezett savak. Ha pl. propionsavba gázt vezetünk, akkor a Cl különböző helyeken léphet be; így a carboxyl mellé ($CH_3CHClCOOH$) és ekkor α chlorpropionsav, ha pedig a CH_3 gyökbe lép be, akkor β chlorpropionsav képződik (CH_2ClCH_2COOH). A savakba a halogen először az α helyzetbe lép és csak azután lép be a β és γ helyzetbe. Ha a halogen α állásba lép be, úgy a sav erősebb, mint a β állásu sav.

A chlorozott savak vízzel főzve oxysavakat adnak:

$$CH_2ClCOOH + H_2O = HCl + \underset{\text{glycolsav}}{CH_2OHCOOH}$$

Mivel vízzel nem regenerálódnak, hanem oxysavat adnak, ez azt bizonyítja, hogy a chlor atom a methyl gyökben váltott fel egy hydrogen atomot.

Az α halogensavak kálilúg hatása alatt *oxysavakat* képeznek

$$CH_3CHCl—COOH + KOH = CH_3—CHOH—COOH + KCl$$

A β halogensavak vízzel főzve *telitetlen savakat* adnak:

$$CH_2ClCH_2COOH = HCl + \underset{\text{acrylsav}}{CH_2=CH—COOH}$$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A γ halogensavak vízzel főzve sósav leválása mellet *laktonokat* adnak:

$$\underset{\text{chlorvajsav}}{CH_2ClCH_2CH_2COOH} = HCl + \underset{\text{vajsavlakton}}{CH_2{-}CH_2{-}CH_2CO \text{ (O-gyűrű)}}$$

Előállítási mód. Ha chlort és bromot erős fény hatása mellett közvetlenül vezetünk be zsírsavakba, chlor- és bromzsírsavak képződnek:

$$CH_3COOH + Cl_2 = CH_2ClCOOH + HCl$$

Ha ecetsavban kevés jódot oldunk, akkor ez mint katalyzator szerepel és a reactio sokkal gyorsabb. Nagyon jó katalyzator a vörös phosphor és a kénvirág is. Jodot nem lehet a zsírsavba közvetlenül behozni; hogy ezt mégis elérjük, chlorecetsavat kell KJ-dal kezelni és ekkor a jod a chlor helyébe lép be.

A monochlorecetsav ($CH_2ClCOOH$) oszlopos kristályokat alkot, melyek 63 C°-nál olvadnak és 186 C°-nál forrnak.

A trichlorecetsav (CCl_3COOH) vízzel főzve chloroformot és széndioxydot ad.

$$CCl_3COOH = CCl_3H + CO_2$$

Szép kristályokat alkot.

SAVANHYDRIDEK.

Ha két mol. zsírsavból egy mol. vizet választunk le, a két savgyök oxygen által egymáshoz kapcsolódik és egy savanhydrid jön létre:

$$\begin{matrix} CH_3COO\boxed{H} \\ CH_3CO\boxed{OH} \end{matrix} = \underset{\text{ecetsavanhydrid}}{\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!>\!O} + H_2O$$

Tulajdonságaik. A savanhydridekre jellemző, hogy alkalihydroxydokkal főzve zsírsavas sókat adnak.

$$\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!>\!O + 2KOH = 2CH_3COOK + H_2O$$

Jellemző még reájuk, hogy ammoniával vagy aminokkal amidokat adnak:

$$\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!>\!O + NH_3 = CH_3CONH_2 + CH_3COOH$$

Előállításuk. A savanhydridek előállíthatók zsírsavas sókból savchlorid segítségével:

$$CH_3COONa + CH_3COCl = NaCl + \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!>\!O$$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

továbbá zsírsavak és savchloridok hevítésével:

$$CH_3COOH + CH_3COCl = HCl + \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix} > O$$

A savanhydridek előállíthatók még phosgen és zsírsavakból is:

$$\begin{matrix} CH_3COOH \\ CH_3COOH \end{matrix} + CO < \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} = 2HCl + CO_2 + \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix} > O$$

Ecetsavanhydrid $\left(\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix} > O\right)$ erős szagú folyadék, mely 10-szeres vízmennyiséggel ecetsavvá alakul át; 140 C^0-on forr. A különböző vegyületekben előforduló OH gyökök meghatározására szolgál.

SAVAMIDOK.

Ha egy zsírsavban a carboxyl OH csoportját NH_2 gyökkel helyettesítjük, savamid keletkezik: pl. ecetsavból

$$CH_3CONH_2$$

Ezt a képlet azonban még így is irható: $CH_3—C\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown\!\!\!\diagdown NH \end{matrix}$ és valóban a savamidok mind a két képlet szerint reagálnak. A savamidok képződését még úgy is elképzelhetjük, ha ammoniában a hydrogen atomokat savgyökkel helyettesítjük. Ilyen módon keletkeznek a primaer, secundaer és tertier savamidok:

$$\underset{\text{primaer}}{CH_3—CO—NH_2}; \quad \underset{\text{secundaer}}{\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix} > NH}; \quad \underset{\text{tertier}}{\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown \\ — \\ \diagup \end{matrix} N}$$

T u l a j d o n s á g a i k. A savamidok vízzel, lúgokkal és savakkal hevítve könnyen bomlanak savra és ammoniára és ezzel élesen különböznek az aminoktól

$$CH_3CONH_2 + H_2O = CH_3COOH + NH_3$$

A savamidok gyenge savaknak minősíthetők, mivel fémes nátriummal állandó sókat képeznek $\left(CH_3—CO—N < \begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix}\right)$

A savamidok a NH_2 csoport jelenléte dacára azért veszítették el lúgos jellegüket, mert a $C = O$ csoport — erős negatív természete folytán — a bázikus tulajdonságot gyengíti.

Savamidokból vízelvonó szerek segítségével cyanidok képződnek:

$$CH_3—CO—NH_2 = H_2O + CH_3CN$$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

S a v a m i d o k e l ő á l l í t á s a. Ha zsírsavas ammoniát bombacsőben 220—230 C⁰-ra hevítünk, akkor vízleválás mellett amidok képződnek:

$$CH_3COONH_4 = H_2O + CH_3\,CO\,NH_2$$

Savamidok képződnek, ha savchloridra, összetett aetherekre vagy savanhydridekre vízes oldatban ammoniát vezetünk:

$$CH_3COCl + NH_3 = HCl + CH_3\,CO\,NH_2$$

$$\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix} > O + 2\,NH_3 = H_2O + 2\,CH_3\,CO\,NH_2$$

$$CH_3CO—O—C_2H_5 + NH_3 = CH_3\,CO\,NH_2 + C_2H_5OH$$

Cyanidok híg savakkal kezelve szintén amidokat adnak:

$$CH_3CN + H_2O = CH_3\,CO\,NH_2$$

A formamid ($H—CO—NH_2$) hangyasavas ammonia destillatiójánál képződik, mint vízben könnyen oldódó folyadék. A növényvilágban még kimutatva nem lett, habár a nitrat reductiojánál feltételezik, hogy mint közbeeső termék keletkezik.

Az acetamid ($CH_3—CO—NH_2$) ammonium acetat destillatiójánál keletkezik színtelen, kristályoos test alakjában, mely 80 C⁰-nál olvad és 222 C⁰-on forr. Vízben és alkoholban könnyen oldódik. Az NH_2 csoportban a H atomokat chlorral könnyen kicserélhetjük. Az acetamidnak a benne levő tisztátalanságok miatt egerekre emlékeztető szaga van.

SAVHYDRAZIDOK ÉS SAVAZIDOK.

Ha egy zsírsavban az OH gyököt $NH—NH_2$ csoporttal cseréljük ki, *savhydrazidok* keletkeznek:

$$CH_3COOH; \ldots CH_3C\begin{matrix} \diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown NH—NH_2 \end{matrix}$$

primaer acethydrazid

A savhydrazidok salétromos sav hatás alatt *savazidokat* adnak.

$$CH_3 < \begin{matrix} O \\ NH—NH_2 \end{matrix} + N\begin{matrix} \diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix} = CH_3C\begin{matrix} = O \\ \diagdown N—N \\ \diagdown N \diagup\!\!\diagup \end{matrix} + 2\,H_2O$$

A savazidok a $\begin{matrix} —N—N \\ \diagdown N \diagup\!\!\diagup \end{matrix}$ csoportot tartalmazzák és emiatt könnyen explodálnak.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

KÉTÉRTÉKŰ ALKOHOLOK (GLYCOLOK).

Ha az aethan ($CH_3—CH_3$) egyik methyl gyökjébe két OH gyököt helyettesítünk, akkor $CH_3CH(OH)—OH$ képződik, mely azonban nem állhat fenn, hanem vízleválás mellett $CH_3C(H)=O$ keletkezik belőle; normálisan ugyanis két OH gyök egy carbonatomhoz kötve nem fordul elő. Mihelyt azonban mind a két methylgyökben egy OH gyököt helyettesítünk, akkor a két OH csoport megmarad és egy kétértékű alkohol vagy glycol képződik (CH_2OH | CH_2OH)

A propánba ($CH_3CH_2CH_3$) helyettesítve két OH gyököt, már két izomer glycolt nyerünk:

$CH_3CHOH\ CH_2OH$ — α propilenglykol

$CH_2OH\ CH_2CH_2OH$ — β propilenglykol

A glycolok tulajdonságai. A glycolok az egyértékű alkoholoktól abban különböznek, hogy oxydatio útján számos vegyületet képezhetnek, közöttük olyanokat is, melyek sav és alkohol tulajdonsággal bírnak:

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + O = H_2O + \begin{matrix} C(H)=O \\ | \\ CH_2—OH \end{matrix} \quad ; \quad \begin{matrix} C(H)=O \\ | \\ CH_2—OH \end{matrix} + O = \begin{matrix} COOH \\ | \\ CH_2—OH \end{matrix}$$

glycolaldehyd — glycolsav

Ha a keletkezett glycolsavat tovább oxydáljuk, mint végtermék egy kétbázisú sav, az oxalsav ($COOH$ | $COOH$) képződik.

Ha a glycolt salétromsavval óvatosan oxydáljuk, a két aldehyd csoportot tartalmazó glyoxal képződik belőle.

$$\begin{matrix} CH_2—OH \\ | \\ CH_2—OH \end{matrix} + 2O = 2H_2O + \begin{matrix} C(H)=O \\ | \\ C(H)=O \end{matrix}$$

glyoxal

A glycolok savakkal estereket adnak:

$$\begin{matrix} CH_2—OH \\ | \\ CH_2—OH \end{matrix} \quad ; \quad \begin{matrix} CH_2—O—CH_3CO \\ | \\ CH_2—OH \end{matrix} \quad ; \quad \begin{matrix} CH_2—O—CH_3CO \\ | \\ CH_2—O—CH_3CO \end{matrix}$$

A kétértékű alkoholok hydroxyljai úgy viselkednek, mint az egyértékű alkoholoké. Ezért azokhoz hasonló vegyületeket is hozhatnak létre.

A vízelvonó szerek segítségével a glycolok anhydrideket adnak, azonban az első glycolból (az aethylenglycolból) nem

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

válik le a víz közvetlenül, hanem az anhydrid *glycolchlorhydrinből* képződik sósav leválás mellett

$$\begin{matrix}CH_2—Cl\\ |\\ CH_2—OH\end{matrix} = HCl + \begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}>O$$

aethylenoxyd

A glycolok sűrű, édes folyadékok, részben szilárd testek, melyek sokkal magasabb forrásponttal bírnak, mint a nekik megfelelő egyértékű alkoholok.

Glycolok előállítása. Glycolok képződhetnek aethylenbromidból és ezüstacetatból:

$$C_2H_4Br_2 + \begin{matrix}CH_3COOAg\\ CH_3COOAg\end{matrix} = 2AgBr + C_2H_4 < \begin{matrix}O—CH_3CO\\ O—CH_3CO\end{matrix}$$

ha a keletkezett estert KOH segítségével elszappanosítjuk:

$$\begin{matrix}CH_2—O—CH_3CO\\ CH_2—O—CH_3CO\end{matrix} + 2KOH = 2CH_3COOK + \begin{matrix}CH_2—OH\\ CH_2—OH\end{matrix}$$

Előállíthatók még ketonok reductiója által, vizes oldatban Na amalgam segítségével. Ha pl. acetont vizes oldatban reducálunk, akkor a fejlődő hydrogen hatása alatt először egy másodlagos alkohol keletkezik:

$$\begin{matrix}CH_3CO—CH_3 + H_2\\ CH_3CO—CH_3 + H_2\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3—CHOH—CH_3\\ CH_3—CHOH—CH_3\end{matrix}$$

Azonban a reductio folyamata alatt először csak egy H atom lép be az acetonba és kötődik azon oxygen atomhoz, mely két értékűséggel volt kapcsolva a carbon atomhoz:

$$CH_3—C<\begin{matrix}OH\\ CH_3\end{matrix}$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$CH_3—C<\begin{matrix}CH\\ CH_3\end{matrix}$$

Ennek következtében a carbon atom egyik értékűsége felszabadul, egy másik molekula acetonból felszabaduló értékűséggel azonnal kapcsolódik, mikor is a secundaer alkohol mellett egy glycol képződik:

$$\begin{matrix}CH_3—C<\begin{matrix}OH\\ CH_3\end{matrix}\\ |\\ CH_3—C<\begin{matrix}OH\\ CH_3\end{matrix}\end{matrix}$$

glycol

Ilyen glycolok *pinakon* név alatt ismeretesek.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Ha azonban a keton reductióját Mg amalgammal végezzük, akkor csak glycolok képződnek secundaer alkoholok képződése nélkül:

$$\begin{matrix} CH_3-CO-CH_3 \\ CH_3-CO-CH_3 \end{matrix} + Mg = \begin{matrix} CH_3-C<\begin{matrix} CH_3 \\ O \end{matrix} \\ | \\ CH_3-C<\begin{matrix} O \\ CH_3 \end{matrix} \end{matrix} >Mg$$

$$\begin{matrix} CH_3-C<\begin{matrix} CH_3 \\ O \end{matrix} \\ | \\ CH_3-C<\begin{matrix} O \\ CH_3 \end{matrix} \end{matrix} >Mg + H_2O = \begin{matrix} CH_3-C<\begin{matrix} OH \\ CH_3 \end{matrix} \\ | \\ CH_3-C<\begin{matrix} OH \\ CH_3 \end{matrix} \end{matrix} + MgO$$

pinakon

Ez azért van, mert a Mg acetonnal egy olyan vegyületté egyesül, mely vízzel Mg leválás mellett glycolt ad.

Glycolok képződhetnek még úgy is, ha aethylenbromidot vízzel főzünk és a keletkezett HBr-savat K_2CO_3 segítségével neutralizáljuk:

$$C_2H_4Br + 2H_2O = 2HBr + \begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{matrix}$$

Telítetlen szénhydrogenek erőteljes oxydatiójánál szintén glycolok képződnek:

$$C_2H_4 + H_2O + O = \begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{matrix}$$

Az aethylenglycol $\left(\begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{matrix}\right)$ víztiszta, édes folyadék, mely vízzel minden arányban keveredik. Oxydálva először glycolsavat, azután oxalsavat ad.

Előállítható ecetsavas aethylenesterből kálilúg segítségével:

$$\begin{matrix} CH_2-O-CH_3CO \\ | \\ CH_2-O-CH_3CO \end{matrix} + 2KOH = 2CH_3COOK + \begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{matrix}$$

Ha az aethylenglycolban az egyik OH gyököt chlorral helyettesítjük,

glycolchloridrint nyerünk (CH_2Cl-CH_2OH), mely vízzel minden arányban keveredik. Kálilúggal destillálva *aethylenoxydot* ad:

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

aethylenoxyd

mely kellemes szagú folyadék; vízzel keverve lassan visszaalakul aethylenglycollá, erősen hevítve viszont intramolekuláris változást szenved és acetaldehyddá alakul át:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} O = CH_3-C\begin{matrix} \diagup H \\ = O \end{matrix}$$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Az aethylenglycol amin és sulfo leszármazottja

a taurin $\left(\begin{matrix}CH_2—SO_2—OH\\ |\\ CH_2—NH_2\end{matrix}\right)$, mely cholsavakhoz kapcsolva *epesavat* képez. Ezt a vegyületet még az aethylamin sulfo leszármazottjának is tekinthetjük.

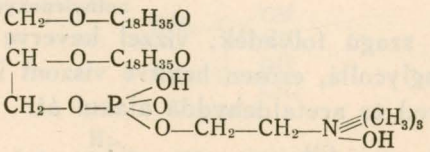
Előfordul többek között húskivonatban, az osztrigában és az Echinodermatákban. Alkoholban oldhatatlan, de forró vízben könnyen oldódó monoklin kristályokat képez. Mivel a sulfogyök az amingyök lúgos hatását kiegyenlíti, azért ez a vegyület közömbös természetű.

A propylenglycol két izomer alakban fordul elő, mint α glycol (CH_3 CHOH CH_2OH) és β glycol (CH_2OH CH_2 CH_2OH). Az α alak oxydatiója által először α *tejsav* (CH_2 CHOH COOH), azután pedig *pyroszőlősav* (CH_3 CO COOH) képződik.

A β propylenglycol oxydatiójánál először *hústejsav* (CH_2—OH—CH_2 COOH), a további oxydatiónál pedig *malonsav* (COOH—CH_2—COOH) képződik. Mind a két izomer glycol édes, színtelen folyadék; az α alak 189 C°-on, a β pedig 214 C°-on forr.

A kétértékű alkoholok aminszármazékai.

A cholin $\left(OH—CH_2—CH_2—N\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\\ CH_3\\ OH\end{matrix}\right)$ a legjobban elterjedt növényi bázis, amely minden növényi kivonatban előfordul. Azonkívül előfordul a Lupinus-fajok és a Cucurbita pepo sötétben felnevelt (etiolált), chlorophyll nélküli csira növényeiben, az árpa és a búza csiráiban, az Amanita muscariusban, az Ilex paraguayensisben, a burgonyagumóban és a fagyapot növény magvaiban. Azután előfordul a vérben, az agyvelőben, a pankreasban, a lépben, a vesében és a májban, az izmokban és a marhatüdőben, továbbá a liquor cerebrospinalisban, az epében, a tojás sárgájában, ahol a zsírsavakhoz és glycerinphosphorsavhoz kapcsolódva lecithineket képez:

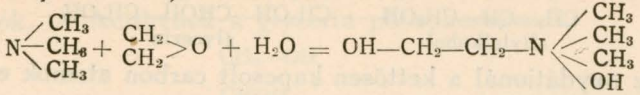


lecithin

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A cholin mesterségesen előállítható trymethylaminből és aethylinoxydból víz jelenlétében:

$$N\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases} + \begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!\!>O + H_2O = OH—CH_2—CH_2—N\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\\OH\end{cases}$$



A növényi szervezetben valószínűleg a glycollal szoros összefüggésben lévő aminoaethylalkoholból $\left(CH_2\begin{matrix}NH_2\\CH_2OH\end{matrix}\right)$ keletkezik.

A cholin erős bázis, mely CO_2-t szív magába és ellentétben a muscarinnal és neurinnal nem mérges. Különös physiológiai sajátsága, hogy intravenásan fecskendezve vérnyomáscsökkenést idéz elő. Az acethylcholin, már rendkívül nagy higításban, véredénykitágulást idéz elő.

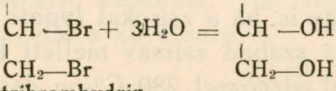
A muscarin $\left(C\begin{cases}O\\H\\CH_2-N\begin{cases}(CH_3)_3\\OH\end{cases}\end{cases}\right)$ könnyen szétfolyó, erősen lúgos hatású kristályokat képez' melyek nagyon mérgesek. Az Amanita muscarius, Boletus luridus, Amanita pantherinus fő ptomeinje, azután előfordul még a Cannabis sativa virágjaiban is. A cholinból oxydatióval muscarint kellene kapni, ennek ellenére a cholinból kapott vegyület nem azonos a muscarinnal, de valószínűleg vele stereoizomer vegyület.*) A muscarin a szívre mérgezőleg hat, amennyiben az izomzatot megtámadja és a szív frequentiáját csökkenti és végül nagyobb mennyiségben adva, a szív működését teljesen megállítja.

A muscarin tulajdonképen alkaloida és az atropinnak az antagonistája, mert izgatja azokat a szerveket, amelyeket az atropin bénit.

HÁROMÉRTÉKŰ ALKOHOKOK.

A glycerin $\left(\begin{matrix}CH_2—OH\\|\\CH—OH\\|\\CH_2—OH\end{matrix}\right)$. Ha a propanban (C_3H_8) három hydrogen atomot OH gyökökkel helyettesítünk glycerin képződik. Hogy a glycerin szerkezete a fenti képletnek megfelel, avval igazolható, hogy *glycerintribromhydrinből* állítható elő, ha azt 156 C^0-nál vízzel főzzük:

$$\begin{matrix}CH_2—Br\\|\\CH—Br\\|\\CH_2—Br\end{matrix} + 3H_2O = \begin{matrix}CH_2—OH\\|\\CH—OH\\|\\CH_2—OH\end{matrix}$$



tribromhydrin

*) Újabb vizsgálatok szerint a muscarin szerkezete még egész nyilt kérdés.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A glycerin levezethető még allylalkoholból is, ha azt $KMnO_4$-el vigyázva oxydáljuk:

$$\underset{\text{allylalkohol}}{CH_2{=}CH{-}CH_2OH} \rightarrow \underset{\text{glycerin}}{CH_2OH{-}CHOH{-}CH_2OH}$$

mert az oxydátionál a kettősen kapcsolt carbon atomok egy OH gyököt vesznek fel:

T u l a j d o n s á g a i. A glycerin igen édes, színtelen, szagtalan 1·26 fajsúlyú folyadék, mely vízzel minden arányban keveredik. 0 C^0-on kandiszcukorhoz hasonlító kristályokat képez, melyek azonban csak 19 C^0-on olvadnak. Vízgőzzel könnyen destillál. 290 C^0-on forr és részben bomlik. Nem illó folyadék. Vízelvonó szerekkel kezelve *acroleint* képez:

$$\begin{array}{l} CH{-}\boxed{OH_2} \\ | \\ C\boxed{H{-}OH} \\ | \\ C\boxed{H}H{-}OH \end{array} - 2H_2O{=}CH_2{=}CH{-}C{=}O \begin{array}{l} \diagup H \\ \\ \\ \end{array}$$

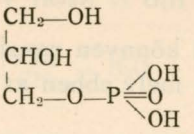
A glycerin nagyon hygroskopos és a vizet addig szívja magába, míg 50% higítású nem lesz. Ez az oldat csak —34 C^0-on fagy és ezért gázórák töltésére, azonkívül pedig víz helyett mint hűtőanyagot használják. Higított glycerinoldat a Bacillus butyricus hatása alatt 30—40 C^0 között erjedésnek indul és belőle H, CO_2, normál buthylalkohol, 20% aethylalkohol, 10% hangyasav, tejsav, ecetsav és vajsav képződik. Ennél az erjedésnél tehát kevés aethylalkohol, de több magasabb zsírsav keletkezik. A glycerin oxydatiojánál először glycerinsav $\begin{pmatrix} CH_2OH \\ CH\,OH \\ COOH \end{pmatrix}$, további oxydatiojánál pedig tartronsav $\begin{pmatrix} COOH \\ CHOH \\ COOH \end{pmatrix}$ keletkezik.

A glycerin óvatosan oxydálva *glycerinaldehyddé* és *dioxyacetonná* alakul át. A sorbose bacterium a glycerint csak dioxyacetonná alakítja át.

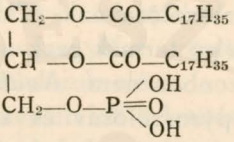
E l ő f o r d u l á s a é s e l ő á l l í t á s a. Ezen háromértékű alkohol, stearinsavval, palmitinsavval és oleinsavval estereket alkot, melyek a természetes növényi és állati zsírokat képezik. Ha a természetes zsírokat lúgokkal elszappanosítjuk, vagy vízgőzzel nyomás alatt hevítjük, akkor szabad glycerin válik le és ezért a glycerint a szappanfőzők lúgjából állítják elő. Glycerin képződhetik még úgy is, ha a zsírokat *lypase* enzymmel bontjuk, ezáltal a glycerin a szabad zsírsav mellett keletkezik. A vízes oldatból a glycerint vízgőzzel 280 C^0-on destilláljuk át.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

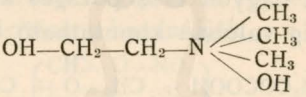
A glycerin a természetben a *lecithynekben* is előfordul, mely anyagok az idegállományban, agyban és tojássárgájában találhatók. A lecithynek a glycerin phosphorsavnak:



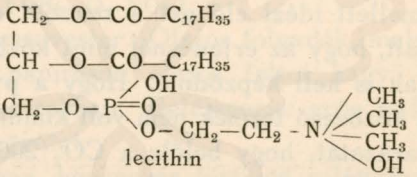
zsírsavas esterjei:



amelyben a phosphorsav a cholinnal:



esterszerűen van kapcsolva:



lecithin

A glycerin alkoholos erjedésnél 2—3% mennyiségben képződik. A háborús szükséglet a glycerint cukoroldatok erjesztésével állította elő.

A cukros oldathoz Na_2SO_3-ot adva, az oldatban az erjedés után 28·0% glycerin volt található, de az oldatból kiválasztható volt még az acetaldehydnak és Na_2SO_3-nak additiós terméke is. Ez tehát bizonyíték arra, hogy az erjedésnél acetaldehyd és *glycerin mint közbeeső termékek* képződnek, amelyek azonban a normális erjedésnél elbomlanak. *Neuberg* és *Zerner* szerint ezáltal mélyebb betekintést nyertünk az alkoholos erjedés chemiájába. Ha a cukoroldatban nincs Na_2SO_3, akkor az erjedés a következő reactio szerint történik:

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

és nagyon kevés glycerin képződik. Ha Na_2SO_3 van a cukoroldatban, akkor a reactio a következő:

$$C_6H_{12}O_6 = C_3H_5(OH)_3 + CH_3C{=}O{-}H + CO_2$$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A keletkezett acetaldehyd vegyületbe lép a Na_2SO_3-dal és egy additiós terméket képez vele:

$$CH_3C(=O)H + Na_2SO_3 + H_2O = NaOH + CH_3-C(OH)H-O-SO_2-Na$$

mely mint kristályos test könnyen nyerhető; de egyidejüleg felhalmozódik a *glycerin* is, mely ebben az esetben *mint végtermék* keletkezik.

Neuberg viszont bebizonyította, hogy az acetaldehyd csak közbeeső terméke a pyroszőlősavnak (CH_3 CO COOH). Az erjedésnél azonban mint első termék csak a glycerin volt kimutatható; a pyroszőlősav azonban nem. *Neuberg* a kérdést úgy bizonyította be, hogy a pyroszőlősav és a Na_2SO_3 keverékéhez erjesztő sejtekkel együtt ecetsavat és natriumacetatot adott. Néhány pillanat múlva nagyon erős pezsgés közben CO_2 távozott el, az oldatban pedig valóban kimutatható lett acetaldehyd:

$$CH_3COCOOH = CH_3(=O)H + CO_2$$

Az erjesztő sejtekben lévő *carboxylase* nevű enzym CO_2 fejlődés mellett idézi elő ezt a reactiót és ezzel nagyon valószínűvé vált, hogy az erjedésnél mint közbeeső terméknek pyroszőlősavnak is kell képződnie. Hogy a pyroszőlősav ennek dacára mint közbeeső termék nem volt kimutatható, az talán abban leli magyarázatát, hogy belőle a CO_2 2000-szer nagyobb intenzítással fejlődik, mint ugyanolyan concentratiojú cukoroldatból; vagyis a pyroszőlősav rendkívül nagy sebességgel bomlik az erjedési folyamat alatt.

E vizsgálatok óta azonban már a pyroszőlősavat is lefogták naphthylaminnal.

A glycerint különböző célokra használják. Segítségével oxalsavból hangyasavat állíthatunk elő. A hevítésnél először hangyasavas glycerinester képződik:

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH\,OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} = CO_2 + \begin{matrix} CH_2-O-COH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$$

oxalsav glycerin hangyasavas glycerinester

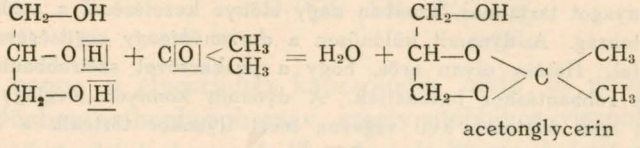
miközben a levállott víz az estert elszappanosítja és így a hangyasav felszabadul:

$$\begin{matrix} CH_2-O-COH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + H_2O = H-C(=O)(HO) + \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$$

hangyasav glycerin

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A glycerin *E. Fischer* szerint olyan acetonnal, mely 1% sósavat tartalmaz, reactióba lép és vízkilépés mellett acetonglycerin keletkezik:



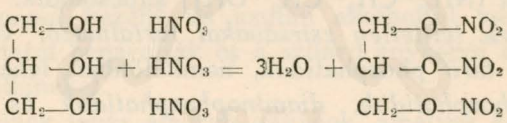
acetonglycerin

e reactiónál a levállott vizet kiizzított Na_2SO_4-tal kötik le. Az acetonglycerin érdekes vegyület, mert segítségével synthetikus úton glycerideket állíthatunk elő.

A glycerint szeszes italok édesítésére, glycerinszappan készítésére, gépalkatrészek bekenésére és égetett sebek kezelésére használják. Az iparban a glycerint legnagyobbrészt nitroglycerin és dinamit készítésére használják.

A nitroglycerin $\begin{pmatrix} CH_2—O—NO_2 \\ | \\ CH—O—NO_2 \\ | \\ CH_2—O—NO_2 \end{pmatrix}$. Ez a vegyület nem egyéb, mint glycerin salétromsavester. Olajos folyadék, mely 13 C°-nál megkeményedik. A papiroson olajos foltot hagy. Ütésre, lökésre irtózatos erővel robban. Belélegezve erős fejfájást okoz. Rendkívül mérges vegyület.

Képződik, ha conc. kénsav és füstölgő salétromsav keverékébe hűtés alkalmazása mellett glycerint vezetünk be:



A conc. H_2SO_4-ot azért alkalmazzák, hogy a levállott vizet lekösse, mert máskülönben a keletkezett estert a víz újból alkotórészeire bontja. Ha az egész keveréket vízbe öntjük, akkor a nitroglycerin a víz felületén sárga olajos folyadék alakjában jelenik meg.

A nitroglycerin-gyárakban a salétromsav és kénsav keverését ólomedényekben végzik és hidegvizes hűtőcsövekkel hűtik. A glycerin hozzáadása után a hűtést úgy szabályozzák, hogy a hőmérséklet 30 C° fölé ne emelkedjék. Az anyag keverését oly módon végzik, hogy a keverékbe levegőt vezetnek. A nitroglycerint robbantásokra használták, de mivel rengetek szerencsétlenséget okozott, mert sokszor a legkisebb megrázkódtatásra is felrobbant, ebben az alakban többé nem használják, hanem *dynamitot* készítenek belőle.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A dynamit nem egyéb, mint kovasavas föld által felszivott nitroglycerin; egy súlyrész kovasavas föld három súlyrész nitroglycerint szívhat magába. A dynamit olajos, szagtalan, tésztaszerű anyag, mely könnyen formákba gyurható. Nem olyan hatásos, mint a nitroglycerin, mert 25% nem robbanó anyagot tartalmaz, azonban nagy előnye kezelésénél a sokkal nagyobb biztonság. A dynamit különösen a *durranóhigany* segítségével robbantható fel. Hatása olyan erős, hogy a puskacsövet szétrobbantaná és ezért csak robbantáshoz használják. A dynamit könnyen megfagy. Felolvasztását igen óvatosan kell végezni, mert ilyenkor történik a legtöbb szerencsétlenség.

Ha 91—93% nitroglycerint 7—9% kollodiumgyapottal összekeverjük, nyerjük a *robbanó gelatint*. A kollodiumgyapot részben feloldódik a nitroglycerinben és lehülés után kocsonyaszerű anyag keletkezik. A robbanó gelatin az összes robbanó anyagok között a legnagyobb energiával rendelkezik, sőt még a tiszta nitroglycerinnél is nagyobb a robbanó hatása, talán csak a nitroglycol egyenlő értékű vele. Ez a robbanó anyag igen érzéketlen és csak különleges gyújtópatronokkal robbantható fel. Víz alatt is tartós robbanó anyag. Különböző anyagokat kevernek hozzá, miáltal ú. n. *gelatindynamitok* keletkeznek, amelyek már gyengébb hatásuak. Így keverik a robbanó gelatint $NaNO_3$-tal, KNO_3-tal, nitrotoluolokkal, chlorat és perchlorat keverékekkel.

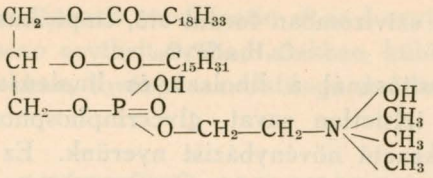
Phosphatidok.

Ezen vegyületek a növény- és állatvilágban igen el vannak terjedve. Összetételük nagyon változó és sok esetben még pontosan nem is ismerjük. A legismertebbek közöttük glycerinphosphorsavból állanak, amelyek rendesen két különböző magasabb zsírsavval és organikus bázisokkal [mint a cholin és az aminoaethylalkohol ($NH_2—CH_2—CH_2—OH$)] kapcsolódik. A phosphatidok lehetnek *telítetlen zsírsavakat tartalmazó*, vagy *telített zsírsavakkal biró* phosphatidok, nemkülönben lehetnek *monoaminomonophosphatidok*, *diaminophosphatidok* és *diaminodiphosphatidok*, amelyekben a nitrogennek a phosphorhoz való viszonyszáma 1 : 1, 2 : 1 és 2 : 2. Azonkívül vannak még sokkal komplikáltabb összetételű phosphatidok is, amelyek szerkezete még nem ismeretes. A phosphatidok könnyen oldódnak aetherben, chloroformban, benzolban, tetrachlormethanban, dichloraethylenben, forró alkoholban és ecetaetherben; nagyon nehezen oldódnak ezzel szemben acetonban és methylacetatban.

A telítetlen monoaminophosphatidek között felemlítjük a lecithint, a cephalint és a courint.

A lecithin tulajdonképen egy csoportnak a képviselője, mely csoport tagjai abban különböznek, hogy más és más zsírsavakat tartalmaznak: Egy ilyen lecithin szerkezete pld. a következő lehet:

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.



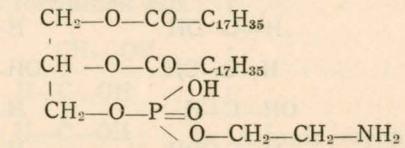
vagyis benne a glycerinhez kapcsolódik olein és palmitinsav, nemkülönben orthophosphorsav, amely utóbbihoz viszont még a cholin növénybázis kapcsolódik. A palmitinsav helyét azonban a stearinsav is elfoglalhatja, az oleinsav gyököt viszont más telitetlen zsírsavak foglalhatják el úgy, hogy ezáltal többféle lecithin keletkezhet.

A lecithinek nagyobb mennyiségben a tojássárgában fordulnak elő (19·7%), azután pedig az agymasszában (13—15%), a vörös vértestecskékben és kisebb mennyiségben a tejben. A növényeknél a lecithinek különösen a magvakban fordulnak elő; így a Lupinus luteus magvaiban 1·5—1·6%-ban, a Triticum vulgare magvaiban 0·65%-ban, a Zea Mays magvaiban pedig 0·25%-ban fordul elő. A Boletus edulis 1·98%, az erjesztő sejtek pedig 2% lecithint tartalmaznak.

A lecithineket vagy a tojássárgából, vagy pedig az agyból állítják elő. A tojássárgából a lecithint methylalkohollal kivonják, az oldatot vacuumban bepárolják. A száraz anyagot aetherben feloldják és az oldatból a lecithint acetonnal kicsapják. A növényi magvakból a lecithinek úgy nyerhetők, hogy azokat először acetonnal kezelik és azután alkohollal melegítik. Az alkoholos oldatot bepárolják és a szilárd anyagból aetherrel kioldják a lecithineket.

A lecithinek fehér amorph anyagok, amelyek kolloid tulajdonságokkal bírnak és fehérjékkel absorptiós vegyületeket: *lecithalbumineket* képeznek. A *lecithase* enzym a lecithint componenseire bontja.

A cephalin. Ez a phosphatid szintén az agyban fordul elő nagyobb mennyiségben. Szerkezete:



vagyis glycerinphosphorsavból áll, melyhez két stearinsavgyök és aminoaethylalkohol kapcsolódik.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A cuorin a szívizomban fordul elő, empirikus képlete:

$C_{71}H_{125}NP_2O_{21}$

Elszappanosításánál a linolsav és linolensav sorozatához tartozó három telítetlen savat, glycerinphosphorsavat és egy ismeretlen szerkezetű növénybázist nyerünk. Ez már összetett phosphatid.

A sphingomyelin már diaminophosphatid, amely szintén az agyban és a vértestekben fordul elő.

A protogon szintén előfordul az agyban és pedig a fehér agymasszában. Állítólag *phosphatidok* és *cerebrosidok* keveréke. Ez utóbbiak glykosidok, amelyek zsírsavakból, sphingosinból ($C_{17}H_{31}(OH)_2NH_2$) és galactose cukorból állanak.

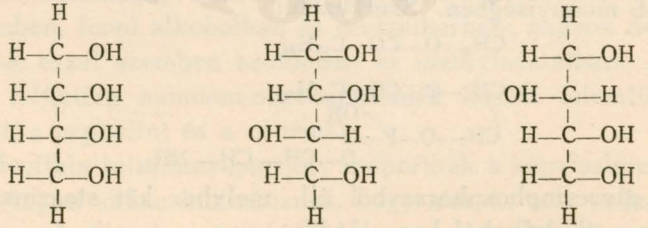
A phosphatidek a növényvilágban a reserv tápanyagtartókban csak kis mennyiségben fordulnak elő. Annál több van belőlük azonban a rügyekben, hímporban. A mag csirázásánál a phosphatidek elbomlanak s a N és a P átvándorol a növekedő részekbe.

A phosphatidek physiologiai szerepe még nincs tisztázva. Sokan azt tartják, hogy belőlük van felépítve a plasma fala és hogy a phosphatidok képezik azokat a molekula complexumokat, amelyekből a plasma felépül.

A plasma falától függ a sejt permeabilítása, amennyiben a phosphatidokban oldó anyagok a plasma falán keresztül tudnak menni és így a phosphatidok a tápanyagok mozgásában közreműködnek.

NÉGYÉRTÉKŰ ALKOHOLOK.

Az erythrit $CH_2OH-CHOH-CHOH-CH_2OH$, miután két egyforma asymmetrikus carbon atommal bír, három stereoisomer és egy racemikus inactiv modificatioban fordul elő:



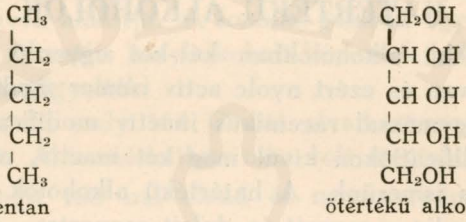
inactiv erythrit | *d* erythrit | *l* erythrit

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A racemikus inactiv modificatio *d* és *l* erythritből áll. Az inactív vagy mezo erythrit szabad alakban különböző zuzmókban és moszatokban, továbbá az Ustilago maidis spóráiban fordul elő.

ÖTÉRTÉKŰ ALKOHOLOK.

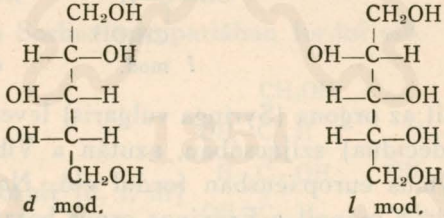
Ha a normális pentanban az öt carbon atomban öt H atomot OH gyökkel helyettesítünk, egy ötértékű alkohol keletkezik:



pentan ötértékű alkohol

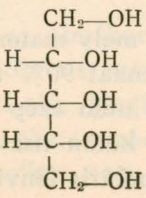
A képletből látjuk, hogy két egyforma asymmetrikus carbon atom kapcsolódik egy harmadik symmetrikus carbon atomhoz és ezért a két egyenlő asymmetrikus atom miatt az ötértékű alkoholt egy *d, l* és egy inactív modificatióban, sőt a harmadik symmetrikus atom miatt még egy második inactív modificatióban is ismerjük. Az ötértékű alkoholok: a *d, l, dl* arabit, az adonit és a xylit.

Az arabit *d, l, dl* modificatióban ismeretes:



d mod. *l* mod.

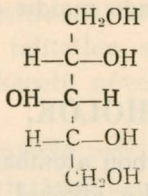
Az actív modificatiók *d, l* arabinoseből nyerhetők, ha ezeket Na amalgammal reducáljuk. Az arabitok a természetben szabad állapotban nem fordulnak elő.

Az adonit  az Adonis vernalisban fordul elő,

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

ahol a levelekben keményítővé alakul. Ribose cukor reductiójával állítható elő. Optikailag inactív.

A xylit

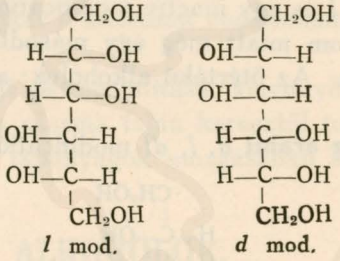


szintén inactív vegyület.

HATÉRTÉKŰ ALKOHOLOK.

A hatértékű alkoholokban két-két egyenlő asymmetrikus carbon atom van és ezért nyolc actív isomer modificatióban lép fel, melyek egymással racemikus inactív modificatiót alkotnak. Az actív modificatiókon kívül még két inactív, nem racemikus modificatiót is ismerünk. A hatértékű alkoholok két csoportra oszlanak és pedig a *mannit* és *dulcit* csoportra. A mannit csoportra jellemző, hogy a középső két carbon atomnál az OH és H mindig ellenkező oldalon szerepelnek, míg a dulcit csoportnál mindig egy oldalon találjuk őket.

Mannit *l, d, dl.*



l mod. *d* mod.

A *d* mannit az orgona (Syringa vulgaris) leveleiben, a vörösfenyő (Larix decidua) szíjácsában, azután a Viburnum opulusban, az Evonymus europaeusban fordul elő. Nagyobb mennyiségben található a mannit a Fraxinus ornus beszáradt nedvében (40—50%), azután az Opuntia fajokban, az ananászban (Ananas sativus), tengeri moszatokban, az Agaricus campestrisben, egyes Jasminum fajokban, a Lycoperdon cerronicum gombában, egyes zuzmókban és a kenyérben.

Fraxinus mannából állítják elő, mely mannitot, szőlőcukrot, növényi nyálkákat tartalmaz. A mannát 90% alkolollal kifőzik és az alkololt leszűrik, mire lehülés után szép selymes mannitkristályok válnak le, melyeket még külön tisztítanak. A tiszta mannit 160—168 C° körül olvad, a poláris fényt jobbra forgatja.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Óvatosan oxydálva fructosevá alakul át. Erősen oxydálva mannosavat és mannocukorsavat ad.

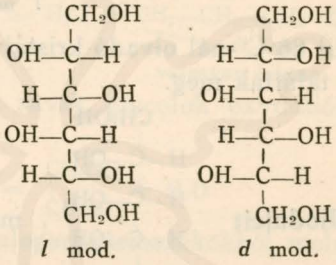
A mannit a növényeknél az oldatokban a CO_2 bontását jelentékenyen gyorsítja. Az állati testben nehezen emésztődik, az emberi test azonban gyorsabban oxydálja.

A közönséges erjesztő gombák nem bontják, azonban egyes alacsonyabb rendű szervezetek megtámadják és elerjesztik. Így a *Bacterium aceti* és a *Bacterium xylinum* leavulosevá, a *Bacterium formicicum* pedig hydrogenné, alkohollá, hangyasavvá, ecetsavvá és tejsavvá alakítja. A fonalas gombák egyes fajai (Phycomycetesek) normális butylalkoholt képeznek belőle. Vajsavas erjedését is megfigyelték.

Az *l* mannit, mely 164 C°-nál olvad, *mannose* reductiója átlal nyerhető. A természetben nem volt megtalálható.

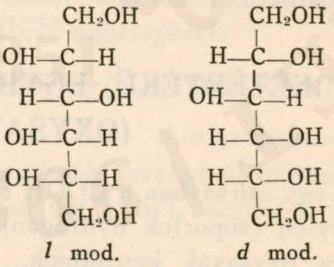
A *d* mannit 168°-nál olvad és *acrose* reductiójával nyer hető.

Idit (*d, l, dl*)



A *d idit* a Sorbus aucupariában fordul elő.

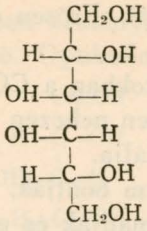
Sorbit (*d, l, dl*)



A *d* sorbit az almában és a körtében (Pirus communis és Pirus malus), a Sorbus aucuparia és a Mespilus germanica gyümölcsében fordul elő. Megtalálható továbbá a Boletus-félékben. Mesterségesen a glucose reductiojával állítható elő. Az *l* modificatió a természetben nem található meg.

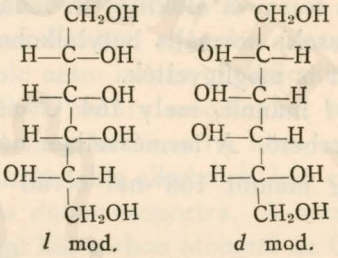
© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A dulcit



a Melampyrum és Evonymus-félékben fordul elő. Szép, 180 C°-nál olvadó kristályok. Oxydálva galactose és nyálkasav keletkezik belőle. Optikailag inactív.

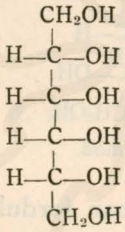
Talit (*l, d, dl*)



l mod. *d* mod.

A talit 86 C°-nál olvadó kristályokat alkot. A természetben még nem találták meg.

Az allodulcit



, mely egy inactív hexit, még nincs előállítva.

KÉTÉRTÉKŰ, EGYBÁZIKUS SAVAK. (OXYSAVAK.)

Ha egy zsírsavban a COOH csoportot kivéve, a többi methyl és methylen csoportok hydrogenjeit OH gyökökkel helyettesítjük, úgy oxysavak képződnek. Megkülönböztetünk α, β és γ oxysavakat, melyeket pl. a vajsavból is levezethetünk. Normális vajsav szerkezeti képlete: $CH_3—CH_2—CH_2—COOH$

α oxyvajsav: $CH_3—CH_2—\overset{\overset{OH}{/}}{CH}—COOH$

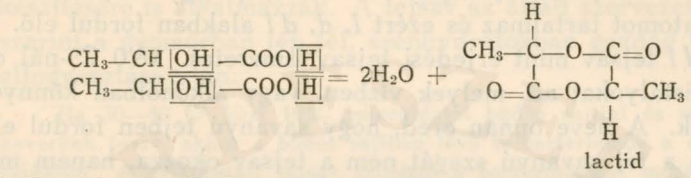
β „ $CH_3—CHOH—CH_2—COOH$

γ „ $CH_2OH—CH_2—CH_2—COOH$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

E megkülönböztetésnek az az alapja, hogy a helyettesíthető OH gyök a sav COOH csoportjától számítva hányadik C atomhoz kapcsolódik. Az α-nál első, β-nál második, γ-nál harmadik helyen.

T u l a j d o n s á g u k. Az α oxysavak melegítéssel vizet bocsátanak el magukból és lactidok képződnek belőlük:



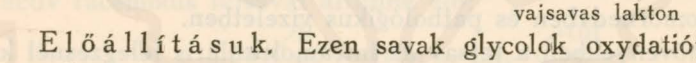
lactid

MnO_2-dal vagy PbO_2-dal főzve aldehydre és CO_2-re bomlanak.

A β oxysavak vízzel főzve telítetlen zsírsavakat adnak:

$$CH_3—CHOH—CH_2—COOH = H_2O + CH_3—CH = CH—COOH$$

A γ oxysavak nem állandók, hanem belső anhydrideket képeznek, melyek *lacton* név alatt ismeretesek:



vajsavas lakton

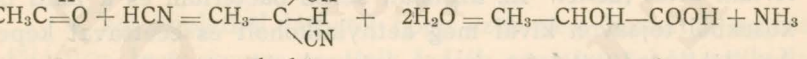
E l ő á l l í t á s u k. Ezen savak glycolok oxydatiója útján képződhetnek:

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + O_2 = \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{matrix} + H_2O$$

Előállíthatók zsírsavas halogenszármazékokból meleg KOH segítségével:

$$CH_2—Cl—COOH + KOH = KCl + CH_2OH—COOH$$

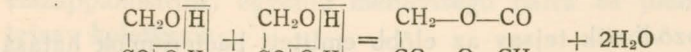
Képződnek cyanhydrinek elszappanosításánál, melyek viszont aldehydekből képződnek HCN segítségével:



cyanhydrin — α oxypropionsav

A cyanhydrin reactioval magasabb savakat állíthatunk elő. A cyanhydrinek elszappanosítása híg H_2SO_4 segítségével történik.

A glycolsav $\begin{pmatrix} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{pmatrix}$ színtelen, a levegőn szétfolyó kristályok, melyek vacuumban destillálva glycolidot adnak:



glycolid

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Előfordul az éretlen szőlőben, azonkívül a vadszőlő leveleiben. Előállítható monochlorecetsavból KOH segítségével:

$$CH_2Cl—COOH + KOH = CH_2OH—COOH + KCl$$

A tejsav ($C_3H_6O_3$, vagy $CH_3CHOH—COOH$) mint α és β tejsav ismeretes.

Az α tejsav ($CH_3CHOH—COOH$) egy asymmetrikus carbon atomot tartalmaz és ezért *l*, *d*, *d l* alakban fordul elő.

A *d l* tejsav mint erjedési tejsav ismeretes. 18·0 C°-nál olvadó kristályokat ad, melyek vízben, vagy alkoholban könnyen oldódnak. A neve onnan ered, hogy savanyú tejben fordul elő, azonban a tej savanyú szagát nem a tejsav okozza, hanem más illó zsírsavak, mivel a tiszta tejsav teljesen szagtalan. A tejsav fény és oxygen hatása alatt uranysulfat katalyzator jelenlétében bomlik és a bomlási termékek között fellelhető az acetaldehyd.

Előfordul az ópiumban, a Tamarix fajokban, a Morchella esculentában, a Centaurium minusban (Mg-hoz kötve), az anyarozsban, savanyú tejben, borokban. Előfordul továbbá az izmokban, gyomornedvben és pathológikus vizeletben.

A növényekben a tejsav az intramolekuláris lélegzésnél keletkezik. Képződik továbbá a cukrok tejsavas erjedésénél. A legfontosabb tejsavas erjesztő bacterium a *Bacterium lactis acidi*, amely anaerob életmódra képes és a tejcukrot quantitativ átalakítja tejsavvá olyan módon, hogy először a tejcukor glucosevá és galactosevá alakul át, majd quantitativ mennyiségben tejsav képződik belőlük:

$$C_6H_{12}O_6 = 2CH_3CHOH—COOH$$

egyenlet szerint. A második tejsaverjesztő bacterium a *Bacterium acidi lactici*. Ez azonban aerob bacterium és a fenti hexosekből tejsavon kívül még aethylalkoholt és ecetsavat képez. Az előbb említett bacterium a tej mélyebb rétegeiben működik, a második főképen a tej felületén él. Végül tejsavas erjedést idéz elő a *Bacterium lactis aerogenes* is, amely az erjedésnél CO_2-t, H-t (52%), CH_4-t és azonkívül ecetsavat, aethylalkoholt és tejsavat fejleszt; néha a fejlesztett ecetsav mennyisége nagyobb a képződött tejsavmennyiségnél. A fenti bacteriumokon kívül tejsavat képezhetnek még a *Bacterium coli* és a *Vibrio cholerae*.

Képződhetik tejsav az előbb említett bacteriumok hatására fehérjékből is. Azonkívül képződhet organikus savakból (almasav, citromsav, borkősav) egyes penészgombák hatására.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A tejsav képződése természetesen minden esetben a bacteriumok által képezett enzymek hatására jön létre.

Az erjesztő gombák a tejsavat nem támadják meg, ellenben egyes bacteriumok szétbontják. A bacteriológiában a tejsavat, illetőleg egyes sóit gombák és bacteriumok számára táptalaj készítésére is alkalmazzák. A tejsav az állati szervezetben rendszerint a gyomorban lép fel, szénhydratokban gazdag táplálékok elfogyasztása után.

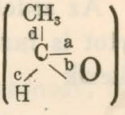
Ha 30—40 C° közt 10% cukoroldatot büdös sajttal és savanyútejjel keverünk össze, akkor a büdös sajtban lévő tejbacteriumok a cukrot megerjesztik. A keletkezett tejsav azonban a bacteriumokat megöli és ezért, hogy az erjedés meg ne álljon, $CaCO_3$-ot adunk az oldatba, miáltal tejsavas mész képződik s ezáltal a tejsav lekötődik. A tejsavas mészből a tejsavat kénsav segítségével szabadítjuk fel. A chemiai reactio ennél az erjedési folyamatnál:

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_3H_6O_3$$

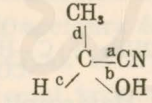
A savanyú kovászban szintén tejsavas erjedés folyik le. Mesterséges úton a cyanhydrin reactio segítségével mindig inactiv racemikus tejsavat állítunk elő:

$$CH_3C(=O)H + HCN = CH_3C(OH)(H)CN$$

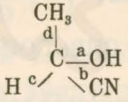
mert a cyanhydrin elszappanosításánál tejsav keletkezik. Ha felírjuk az acetaldehyd képletét tetraeder alakban



akkor HCN hozzáadása után képződhetik:



vagy



A két képletből látható, hogy ezek nem hozhatók egymás fölé úgy, hogy azonos pontjaik fedjék egymást, tehát optikailag különböző viselkedésű vegyületek. Mivel a HCN felvételénél az oxygen atomnak a carbon atomba való kapcsolása felbomlik és mivel *a*, *b* helyzete *c*, *d*-hez képest ugyanaz, a HCN felvételénél annak a valószínűsége, hogy a CN és H *a*-hoz, vagy *b*-hez kapcsolódik, egyenlő nagy és ezért egyenlő mennyiségű balra és jobbra forgató cyanhydrin képződik. Ha a két cyanhydrint elszappanosítjuk, egyenlő mennyiségű balra és jobbra forgató tejsav keletkezik:

$$CH_3C(OH)(H)CN + 2H_2O = CH_3{-}CHOH{-}COOH + NH_3$$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Mivel pedig a balra forgató tejsav annyira forgatja balra a fényt, mint amennyivel a jobbra forgató jobbra forgatja, ennek természetes következménye az, hogy a mesterséges tejsav optikailag inactiv vegyület.

A tejsav előállítható még, ha szőlőcukrot hosszabb ideig híg lúgok hatásának tesszük ki.

Az *l* tejsav a *dl* tejsavból állítható elő, ha ezt *Bacillus acidi laevolactici*-vel kezeljük, mikor is a *d* modificatiót ezek a bacteriumok felhasználják; előállítható azonban szőlőcukorból is, ha ezt *Bacillus Delbrückivel* erjesztjük.

A *d* tejsav az izom és gyomor nedvében található meg, továbbá mint melléktermék a vajsavas erjedésnél képződik.

A β t e j s a v ($CH_2OH—CH_2—COOH$) már nem tartalmaz asymmetrikus carbon atomot, tehát nem activ vegyület. Sűrű folyadék, mely hevítve vizet veszít és acrylsavvá alakul át:

$$CH_2OH—CH_2—COOH = H_2O + \underset{\text{acrylsav}}{CH_2 = CH—COOH}$$

A tejsavas sókat *lactatoknak* nevezik.

EGYBÁZIKUS ALDEHYD- ÉS KETONSAVAK.

Az aldehydsavak a $C{=}O$ (H) csoport mellett még a COOH csoportot is tartalmazzák. Ha a $CHBr_2COOH$-t vízzel főzzük, keletkezik

a glyoxalsav $\left(C\begin{cases}O\\H\\COOH\end{cases}\right)$

$$CHBr_2COOH + H_2O = 2HBr + C\begin{cases}O\\H\\COOH\end{cases}$$

mely zöld gyümölcsökben fordul elő. Határozott sav és aldehyd tulajdonságokkal bír.

Ha hangyasavban a carbonhoz kötött hydrogen atomot egy savgyökkel helyettesítjük, egy ketonsav keletkezik: $CH_3CO—C\begin{cases}O\\OH\end{cases}$

A ketonsavaknál szintén megkülönböztetünk α, β és γ savakat, aszerint, hogy a CO csoport α, β vagy γ állásban fordul elő. A ketonsavak első tagját képezi

a pyroszőlősav ($CH_3CO—COOH$), mely az alkoholos erjedésnél mint közbeeső termék képződik.

Ezen α ketonsav színtelen ecetsavra emlékeztető szagú folyadék, mely 165 C^0-on forr és vízzel, aetherrel és alkohollal minden arányban keveredik. Az erjesztő sejtekben előforduló

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

carboxylase enzym hatása alatt erjed és CO_2-t bocsátván el magából, acetaldehyddá alakul át. Híg kénsavval hevítve szintén acetaldehydet és CO_2-t ad. Ha oldatát elektrolyzáljuk a negativ sarkon H gáz, a positiv sarkon pedig $CH_3CO—COO$ válik le, mely gyök CO_2-t veszítvén, egy másik CH_3CO gyökkel kapcsolódik, *dyacetylt* képezvén:

$$CH_3—CO—CO—CH_3$$

Előállítható tejsav oxydatioja által $KMnO_4$ segítségével:

$$CH_3—CHOH—COOH + O = H_2O + CH_3CO—COOH$$

azonkívül borkősavból is, ha ezt $KHSO_4$-tal 200 C^0-nál olajfürdőn hevítjük, mire először CO_2 és víz leválás mellett acrylsav képződik, mely további hevítéssel intramolekuláris változást szenved és pyroszőlősavvá alakul át:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{array} = H_2O + CO_2 + \begin{array}{l} COOH \diagdown \diagup OH \\ \qquad\quad C{=}CH_2 \end{array} ; \quad \begin{array}{l} COOH \diagdown \diagup\!\!\diagup O \\ \qquad\quad C—CH_3 \end{array}$$

Pyroszőlősav még a glycerinsav destillatiojánál is képződik:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{array} — H_2O = \begin{array}{l} COOH \diagdown \diagup OH \\ \qquad\quad C{=}CH_2 \end{array} ; \quad \begin{array}{l} COOH \diagdown \diagup\!\!\diagup O \\ \qquad\quad C—CH_3 \end{array}$$

A ketonsavak közül fontos

az acetecetsav ($CH_3—CO—CH_2—COOH$), β ketonsav, mely cukorbetegek vizeletében fordul elő. Nem állandó sav, mivel könnyen bomlik acetonra és CO_2-re.

A β ketonsavak esterjei állandóak és érdekes vegyületek, mivel egy H atomot tartalmaznak, mely könnyen helyettesíthető fémekkel.

Acetecetester ($CH_3—CO—CH_2—CO—O—C_2H_5$). Ez a vegyület az acetecetsavak és aethylalkoholnak az estere. Kellemes gyümölcsszagú folyadék, mely 180 C^0-nál forr és vízben kevéssé oldódik. Olyan vegyületeket is képez, amelyekben a szerkezetet $\left(CH_3—\overset{\diagup OH}{C}{=}CH—CO—O—C_2H_5\right)$ alakban is fel kell tételezni. Itt tehát a tautomeria jelenségével állunk szemben. A CO csoportot tartalmazó a *keto* alak, az OH csoportot és kettős carbon kapcsolást tartalmazó alak az *enol* alak.

A keto és enol alak leszármazottjai oldatban egymásba alakulnak át, míg bizonyos egyensúlyi állapot nem áll be. Az acet-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

ecetester nagy reactioképességgel bír. A methylengyök egyik hydrogenje natriummal helyettesíthető:

$$CH_3—CO—CH_2—CO—O—C_2H_5, \quad CH_3—CO—\overset{\diagup Na}{CH}—CO—O—C_2H_5$$

mely azután alkylokkal cserélhető ki:

$$CH_3—CO—\overset{\diagup CH_3}{CH}—CO—O—C_2H_5$$

Ezáltal a methylen második hydrogenje is kicserélhetővé válik nátriummal és még egy alkyl hozható be az esterbe:

$$CH_3—CO—\overset{\diagup CH_3}{\underset{\diagdown CH_3}{C}}—CO—O—C_2H_5$$

Természetes, hogy ilyen módon egy egész sor új vegyület állítható elő. A syntezishez felhasználhatjuk az acetecetester ezen tulajdonságát, hogy t. i. kétféleképen bomlik. Híg savak és lúgok hatása alatt alkoholra, ketonra és CO_2-re bomlik:

$$CH_3—CO—CH_2—CO—O—C_2H_5 + KOH =$$
$$= CH_3—CO—CH_3 + C_2H_5—OH + CO_2$$

és ily módon methylketonokat állíthatunk elő. Ha az acetecetestert conc. lúgokkal hevítjük, akkor az alkohol mellett sav képződik; ezt a reactiót savbomlásnak nevezték el:

$$CH_3—CO—CH_2—CO—O—C_2H_5 + 2KOH =$$
$$= CH_3COOK + CH_3COOH + C_2H_5OK$$

Ilyen módon savakat állíthatunk elő mesterséges úton, ha pl. az acetecetesterbe egy aethylgyököt helyettesítünk a methylengyök hydrogenje helyett és ezt főzzük conc. lúgokkal, akkor savak képződnek:

$$CH_3—CO—CH_2—CO—O—C_2H_5 + 2KOH =$$
$$= CH_3COOK + \underset{\text{vajsav}}{CH_3—CH_2—CH_2COOH} + C_2H_5OK$$

Előállítható acetecetesterből és aethylalkoholból fémes nátrium segítségével:

$$CH_3—CO—O—C_2H_5 + C_2H_5OH + Na = CH_3—\overset{\diagup O—Na}{\underset{\diagdown O—C_2H_5}{C}}—O—C_2H_5$$

$$CH_3—\overset{\diagup O—Na}{\underset{\diagdown O—C_2H_5}{C}}—O—C_2H_5 + CH_3—CO—O—C_2H_5 =$$

$$= 2C_2H_5OH + CH_3—\overset{\diagup ONa}{C}=\underset{\diagdown H}{C}—CO—O—C_2H_5$$

Ha a reactio folyamán a keletkezett Na vegyületet híg savakkal kezeljük, képződik az ester:

$$CH_3—C\begin{matrix}\diagup O—Na \\ \diagdown\!\!\diagdown CH—CO—O—C_2H_5\end{matrix} + HCl =$$
$$= NaCl + CH_3—CO—CH_2—CO—O—C_2H_5$$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

KÉTÉRTÉKŰ ALDEHYDEK.

Glyoxal $\left(\begin{array}{l} \diagup H \\ C{=}O \\ |\diagup H \\ C{=}O \end{array}\right)$ aethylenglycolból conc. salétromsavval való óvatos oxydatio segítségével állítható elő. Vízben nehezen oldódó amorph masszát képez, mely P_2O_5-dal destillálva zöld gázt bocsát ki magából; e gáz erősen lehűtve gyönyörű sárga kristályok alakjában adja a monoglyoxált. Ez viszont polymerizatio útján könnyen alakulhat vissza az előbbi amorph anyaggá.

TELÍTETT KÉTBÁZIKUS SAVAK.

Az oxalsav $\left(\begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array}\right)$ színtelen kristályokat ad, melyek két molekula kristályvizet tartalmaznak. Ezen kristályok először 101 C^0-nál, másodszor (a kristályvíz eltávozása után) 189 C^0-nál olvadnak meg. Vízben, alkoholban könnyen oldódnak. A vízmentes oxalsav hevítve CO_2-re, CO-ra és vízre bomlik:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array} = CO_2 + CO + H_2O$$

Erős oxydáló szerek vízre és CO_2-re bontják:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array} + O = 2CO_2 + H_2O$$

Hírtelen hevítve hangyasavra és CO_2-re bomlik:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array} = CO_2 + H{-}C{=}O \diagup OH$$

Ha az oxalsavat vigyázva hevítjük, úgy sublimál és gőzei erős köhögésre izgatnak. Azt a tulajdonságát, hogy a $KMnO_4$ könnyen oxydálja, a titrimetriában értékesítik.

Az oxalsav a növényekben igen el van terjedve különböző sói alakjában. Szabad állapotban állítólag a Boletus sulfureusban, a Juglans regia hímvirágjaiban és a Cicer Arietimumban fordul elő. Sói között a növényvilágban legjobban el van terjedve a $\left(Ca{<}\begin{array}{l} COO \\ COO \end{array}\right)$. Csak kevés növénycsaládból hiányzik, pld. a Cyperaceák-, Orobanchaceák- és a Bryophytákban, de igen nagy mennyiségben fordul elő a zuzmókban (Lichenes), azonkívül előfordul egyes moszatokban és gombákban is.

Az oxalsavas mész a növényi sejtekben különleges formákban lép fel; ilyenek pld. a hosszú tűalakú raphidok; de monoklin és tetragonális kristályokban és kristálypor alakjában is elő-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

fordul. Különösen gyakori a kristályos oxalsavas mész előfordulása az egyszíkű és egyes succulens növényekben, pld. a Cactaceákban. A fás növényeknél az oxalat kristályokat leginkább idősebb levelekben és a fában, azután a háncsszövetekben találni. A Ca-oxalat kristályokat általában a növényi anyagcsere már többé fel nem használható melléktermékeinek (excretumok) tekintik, azonban oekologiai szempontból mégis van jelentőségük, amennyiben a levél egyes epidermissejtjeiben felhalmozott, hegyes kristályokból álló raphidok az állati támadás ellen védelmet nyújthatnak, miután a legelésző állat szájába belekerülve, ott a nyákhártyákat megsértik.

Mint Na-oxalat az oxalsav a Salicornia és Scabiola fajokban fordul elő, mint savanyú oxalsavas kalium $\begin{pmatrix} COOH \\ | \\ COOK \end{pmatrix}$ tömegesen az Oxalis és Rumex, továbbá a Rheum és az Atropa Belladonna leveleiben fordul elő és ezeknek a savasságát okozza.

Mint oxalsavas magnezium különböző köles (Panicum) fajokban és a fekete borsban (Piper nigrum) fordul elő. A forgalomban lévő ú. n. *heresó* $\begin{pmatrix} COOH \\ | \\ COOK \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} COOH \\ | \\ COOH \end{pmatrix}$ összetételű. Ezt a sót a Hypha Bombycina myceliumaiban szabadon is megtalálták.

A mészmentes földben felnevelt növényeknél az oxalsavas mész keletkezése elmarad.

A növényekben az oxalsav valószínűleg cukrok és fehérjék elégetésénél mint közbeeső termék keletkezik. Egyes penészgombák nagymennyiségű oxalsavat képeznek cukorból és fehérjékből. Különösen tömegesen képezi szénhydratokból az oxalsavat az Aspergilus niger és azután egyes erjesztő gombák (Saccharomyces Hanseni).

Az oxalsav alkoholerjedésnél is keletkezik és igen érdekes élettani folyamat az ammoniumoxalatnak aminosavakból való keletkezése, az Aspergilus niger közbejöttével.

A közönséges talajbacteriumok a korhadási folyamat alatt az oxalsavas vegyületeket nem képesek szétbontani.

Az oxalsavas mész előfordul az ember epe- és húgyköveiben és vizeletében, a békák vérében, a hernyók ürülékében, a borjú és a marha májában, lépében, tüdejében és thymus mirigyében. A calciumoxalat kristályok a növényben kizárólag a protoplazma vacuoláiban keletkeznek és élettani szempontból fontos, hogy a kristályképződésnél nem a felesleges oxalsav, hanem a felesleges mész lesz lekötve.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Az állati szervezetben az oxalsav szénhydratokból, fehérjékből és főleg növényi tápanyagokból keletkezik. Az emberi szervezet az oxalsavat bontja és belőle túlnyomórészt CO_2-t képez. A sav és sói az emberi és állati szervezetre mérgezőleg hatnak, amennyiben oxalsavtartalmú táplálék chronikus mérgezési tüneteket idézhet elő. Így az állatok répalevelekkel való táplálkozásánál gondoskodni kell megfelelő mészadagolásról a sav közömbösítésére. Mérgező tulajdonsága elsősorban a vérre, a központi idegrendszerre és a szívre hat.

Előállítás. Aethylenglycol erőteljes oxydatiojánál keletkezik:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH, \ldots \end{array} \qquad \begin{array}{l} \diagup H \\ C=O \\ | \\ C=O \end{array} \diagdown H, \ldots \qquad \begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array}$$

K- vagy Na-formiat hírtelen hevítésénél oxalsavas kalium képződik:

$$\begin{array}{l} H—COOK \\ H—COOK \end{array} = H_2 + \begin{array}{l} COOK \\ | \\ COOK \end{array}$$

Ha CO_2-t vezetünk fémes natriumon keresztül, úgy natriumoxalat képződik:

$$\begin{array}{l} C\lessgtr O \\ O \\ C\lessgtr O \\ O \end{array} + Na_2 = \begin{array}{l} C\lessgtr O \\ O—Na \\ | \\ C\lessgtr O \\ O—Na \end{array}$$

Oxalsav nitril elszappanosításánál is keletkezik. Így a dicyangáz sósavas oldatban oxalsavat és ammoniát kékez:

$$N\equiv C-C\equiv N + 4H_2O = \begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array} + 2NH_3$$

Oxalsav képződik még, ha keményítőt, cukrot, conc. salétromsavval oxydálunk. Valamikor ilyen módon készítették az oxalsavat; ma inkább celluloseből készül. Ha cellulosét kálivagy natronlúggal olvasztjuk, az elbomlik és különböző termékek képződnek belőle, melyek 240—250 C° között oxalsavat adnak. Ha a hevítést ezen a hőmérsékleten felül végezzük, akkor az oxalsav bomlik és az olvasztás eredménye K és Na carbonat lesz.

Oxalsav előállítása fából. Az átszitált fűrészport bedobálják 60% NaOH és 40% KOH forrásban lévő keverékébe. A fűrészporból egy részt, a lúgokból pedig két részt alkalmaznak. A főzés után a fűrészpor és lúg homogén masszát képez, melyet lapos edényekbe 1—2 cm. vastag rétegekben kiteregetnek, keverőkészülékkel kevernek és 240 C°-ra hevítenek. A

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

hevítés elején a massza megbarnul, 180 C° körül azonban világos lesz. Ha a 240 C°-ot elérték, a hevítés már ezen a hőmérsékleten folyik tovább, mind, addig, míg a masszában a fűrészport már nem lehet felismerni. A massza most vízbe kerül; ebben a keletkezett K- és Na-oxalat feloldódik és conc. oldatot ad. Ezt az oldatot hírtelen lehűtik, miáltal a K- és Na-oxalat kikristályosodik. Az anyalúgot a kristályokról leszívják, azután bepárolják és izzítják, miáltal K_2O és Na_2O képződik belőle. A kristályos oxalatokat forró vízben oldják és mésztejet adnak hozzájuk. Ekkor oldhatatlan $\left(Ca < \begin{matrix} COO \\ COO \end{matrix}\right)$ és Na (OH) képződik, mely útóbbi új oxalsav készítésére használható fel. A Ca-oxalatból az oxalsavat kénsav segélyével szabadítják fel:

$$\begin{matrix} COO \\ COO \end{matrix} > Ca + H_2SO_4 = CaSO_4 + \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$$

A gyps eltávolítása után az anyalúgból az oxalsavat kikristályosítják.

Az oxalsav *savanyú és neutrális sókat, oxalatokat*, azonkívül *tetraoxalátokat* képez, mely utóbbiak úgy keletkeznek, hogy egy molekula savanyú só egyesül egy molekula oxalsavval:

$$\left(\begin{matrix} COOH & COOH \\ | & \\ COOK & COOH \end{matrix} + 2H_2O\right)$$

Az oxalatok közül felemlítjük a K, Ca és NH_4 oxalatot.

A kaliumoxalat $\left(\begin{matrix} COOK \\ COOK \end{matrix}\right)$ színtelen, oszlopszerű kristályokat képez, melyek vízben jól oldódnak. A fényképészetben használják.

Előállítható oxalsavból és K_2CO_3-ból.

A calciumoxalat $\left(Ca < \begin{matrix} COO \\ COO \end{matrix}\right)$ szép kristálycsoportokban fordul elő növényi sejtekben. Vízben oldhatatlan.

A káliumferrooxalat $\begin{matrix} COO \\ COOK \\ COOK \\ COO \end{matrix} > Fe$ nagyon erős reducáló szer. Mint photographiai előhívót használják.

Az ammoniumoxalat $\left(\begin{matrix} COONH_4 \\ | \\ COONH_4 \end{matrix}\right)$ a peruguanóban fordul elő. 7 volumen 4%-os ammoniumoxalat oldat és 1 volumen 5%-os $HgCl_2$ oldat keverve képezi az *Eder*-oldatot. Ez a sötétben állékony, mihelyt azonban fénysugarak hatolnak rajta keresztül, fehér csapadék (Hg_2Cl_2) válik ki belőle:

$$(NH_4)_2(COO)_2 + HgCl_2 = Hg_2Cl_2 + 2CO_2 + 2NH_4Cl$$

Ez *Eder*-féle oldatot, mint aktinométert használják és fényérzékenységét állítólag a benne előforduló kismennyiségű vastisztátlanságoknak köszönheti.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Malonsav $\begin{pmatrix} COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{pmatrix}$. Ennek calcium sója a répában fordul elő. Mint sav egyes eper- (Fragaria) félékben fordul elő.

Előállítható almasavból, ha ezt savanyú oldatban $K_2Cr_2O_7$ segítségével oxydáljuk, valamint chlorecetsavból és a cyankáliumból is:

$$CH_2<\begin{matrix}Cl\\COOH\end{matrix} + KCN = CH_2<\begin{matrix}CN\\COOH\end{matrix} + KCl$$

cyanecetsav

A cyanecetsav elszappanosításával végül malonsav képződik:

$$CH_2<\begin{matrix}CN\\COOH\end{matrix} + 2H_2O = NH_3 + CH_2<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$$

Színtelen, vízben oldódó kristályokat ad, melyek 136 C°-nál olvadnak. Mint minden vegyület, amely két COOH csoportot tartalmaz s ezek egy carbon atomhoz kapcsolódnak, az olvadási ponton kissé túlhevítve CO_2-t bocsát el magából és ecetsavat alkot:

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} = CO_2 + CH_3COOH$$

Ha a malonsavat P_2O_5-dal hevítjük, úgy szénsuboxyd képződik belőle:

$$COOH—CH_2—COOH = 2H_2O + O=C=C=C=O$$

Ez a vegyület a malonsavnak kettős savanhydridje.

A malonsavat egyes erjesztő gombák assimilálni képesek, míg a húgysav bacteriumok megerjesztik. Az állati szervezetre valamivel mérgezőbb hatású, mint az ecetsav.

A malonsav vegyületei közül

a malonsavdiaethylestere fontos, mert segítségével összetett savak állíthatók elő. A malonester synthezis azért oly kedvező, mert az ester methylgyökében a hydrogenek natriummal helyettesíthetők, ez pedig alkylgyökökkel cserélhető fel:

$$C_2H_5—O—CO—CH_2—CO—O—C_2H_5 + Na =$$

malonsavas diaethylester

$$= C_2H_5—O—CO—CH—Na—CO—O—C_2H_5 +$$

$$+ C_2H_5J = NaJ + C_2H_5O—CO—CH—C_2H_5—CO—O—C_2H_5$$

Az ily módon keletkezett esterekből elszappanosítással a legkülönbözőbb kétbázisú savak képződhetnek:

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

$$C_2H_5—O—CO—\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{CH}—CO—O—C_2H_5 + 2H_2O =$$

$$= COOH—\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{CH}—COOH + 2C_2H_5OH$$

A diaethylmalonester kellemes szagú folyadék, mely 199 C°-nál forr.

Borostyánkősav $\left(\begin{matrix}CH_2COOH\\|\\CH_2COOH\end{matrix}\right)$ 183 C°-nál olvadó kristályokat képez, melyek hideg vízben nehezen, forróban pedig könnyen oldódnak. Hevítve vizet veszit és anhydridet képez:

$$COOH—CH_2—CH_2—COOH = H_2O + CH_2—CO—O—CO—CH_2$$

Ebben különbözik az oxalsavtól és malonsavtól. Az anhydrid vízzel ismét borostyánkősavat ad.

Előfordul régebbi geológiai korok tűleveleinek a gyantájában: a borostyánkőben és az éretlen gyümölcsökben. Képződik zsírok oxydatiojánál, továbbá alkoholos erjedésnél 0·1—0·7% mennyiségben. A legelterjedtebb növényi savaknak egyike. Előfordul egyes fenyők tobozában, a Lactuca virosa és a Lactuca sativában, a Chelidonium majusban, az Atropa Belladona leveleiben, a Papaver somniferumban, a Vitis vinifera éretlen gyümölcseiben, a Rubus fajok, a Pirus malus, a Solanum lycopersicum (paradicsom), Musa sapientium (banán) gyümölcsében. Előfordul továbbá zuzmókban és egyes gombákban, a cukorrépa nedvében, a savanyú tejben és a savanyú uborkában. Az állati világban a borjú thymus mirigyében, az ember és a gazdasági állatok vizeletében, továbbá a szarvasmarha paizsmirigyében és lépjében.

Egyes bacteriumok anyagcseréjénél borostyánkősav képződik szénhydratokból, fehérjékből és más organikus savakból. Különösen ismert az alkoholos erjedésnél a cukorból való keletkezése. Azonfelül képződik *Ehrlich* szerint glutaminsavból $\left(\begin{matrix}COOH—CH_2—CH_2—\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}—COOH\end{matrix}\right)$ mely folyamat szintén microorganismusok által létrehozott processus. Képződik glucoseból és nádcukorból a *Bacterium vulgare* hatása alatt, de képződik a *Bacterium prodigiosum* és a *Vibrio cholerae* hatására is, azonkívül tejcukorból a *Bacterium coli* közbejöttével és végül a *Bacterium pneumoniae* hatására disaccharidokból.

Képződik azonkívül általánosan a rothadásnál bacteriumok hatására. Így különösen a hús rothadásának utolsó stádiumá-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

ban. Úgy a savat, mint sóit tápanyagnak használják a bacteriológiában. Az emberi szervezetben megjelenik a májban Leucemia után. A sav a bélszervezetre és a torokra gyakorol ingerhatást.

Előállítható almasavas mész reductiojával, vagy erjesztésével. Az erjedést rothadt sajt hozzákeverésével idézzük elő. Az erjedésnél hydrogen fejlődik, melynek hatása alatt víz válik le borostyánkősavas mész képződése mellett:

$$\begin{matrix} CHOH{-}COO \\ | \\ CHOH{-}COO \end{matrix}\!\!>\!Ca + H_2 = H_2O + \begin{matrix} CH_2{-}COO \\ | \\ CH_2{-}COO \end{matrix}\!\!>\!Ca$$

Előállíthatjuk aethylenbromid és cyankalium segítségével is, ha a keletkezett nitrilt elszappanosítjuk:

$$Br{-}CH_2{-}CH_2{-}Br + 2KCN = CN{-}CH_2{-}CH_2{-}CN + 2KBr$$
$$CN{-}CH_2{-}CH_2{-}CN + 4H_2O = COOH{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH + 2NH_3$$

Előállítható továbbá kaliumaethylmalonat ($COOK{-}CH_2{-}CO{-}O{-}C_2H_5$) elektrolyzisével, mert ez K-iónra és ($COO{-}CH_2{-}CO{-}O{-}C_2H_5$) iónra disszociál. Ez az utóbbi a positiv sarokhoz vándorol és ott egy molekula CO_2-t veszít el, miáltal két $CH_2{-}CO{-}O{-}C_2H_5$ gyök egymással kapcsolódik ($C_2H_5{-}O{-}CO{-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}O{-}C_2H_5$) és egy diaethylester képződik.

Ha a borostyánkősav anhydridjében az oxygent az NH csoporttal helyettesítjük,

succinimid ($CH_2{-}CO{-}NH{-}CO{-}CH_2$) képződik. Ez a vegyület a borostyánkősavas ammonium destillatiojával nyerhető:

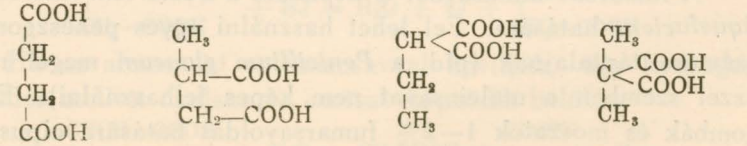
$$NH_4{-}COO{-}CH_2{-}CH_2{-}COO{-}NH_4 =$$
$$= NH_4OH + H_2O + CH_2CO{-}NH{-}CO{-}CH_2$$

A borstyánkősavval isomer

az isoborostyánkősav $\left(CH_3{-}CH{<}\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right)$, melynek kris- 130 C°-nál olvadnak.

A kétbázisú savak közül megemlíthetjük még

a pyroborkősavat, mely négy isomer alakban fordul elő és pedig mint glutarsav, pyroborkősav, aethylmalonsav és dymethylmalonsav:



glutarsav pyroborkősav aethylmalonsav dimethylmalonsav

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Ugyancsak kétbázisú sav még a parafából előállítható **parafasav** [$COOH\,(CH_2)_6\,COOH$], mely ricinusolaj oxydatiojánál keletkezik.

TELÍTETLEN KÉTBÁZIKUS SAVAK.

Ha az olefin carbonhydrogenekben két hydrogen atomot két COOH csoporttal helyettesítünk, telítetlen kétbázikus savak keletkeznek. Így keletkezik az aethylenből a *maleinsav* és a vele stereoisomer *fumarsav:*

CH_2	CH—COOH	CH—COOH
‖	‖	‖
CH_2	CH—COOH	COOH—CH
aethylen	maleinsav	fumarsav

a magasabb szénhydrogenből pedig a többi kétbázisú telítetlen sav.

Maleinsav $\left(\begin{matrix}CH—COOH\\ \|\\ CH—COOH\end{matrix}\right)$ **és fumarsav** $\left(\begin{matrix}COOH—CH\\ \|\\ H—CH—COOH\end{matrix}\right)$

Ez a két sav a telítetlen olefin vegyületekre jellemző térisomeriának jellegzetes esetét mutatja. A két képlet mutatja a különbséget a két sav között. A fumarsav a *trans* alak, míg a maleinsav a *cis* alak. A maleinsavnak azért adjuk ezt a képletet, mert könnyen anhydridba megy át és ezért feltételezhetjük, hogy a két carboxylcsoport a térben ugyanazon oldalon van és egymáshoz elég közel áll ahhoz, hogy víz válhasson le belőle. A fumarsav nem ad anhydridet.

A maleinsav a növényvilágban nem fordul elő.

A fumarsav előfordul a Papaveraceák családjához tartozó Fumarioideák alcsaládjába besorozott növényeknél, így a Fumaria officinalisban, a Corydalis bulbosában, továbbá mészsói alakjában egyes gombákban, így pld. az Agaricus, Tuber és Morchella fajokban, az Amanita muscariusban. Amint az újabb vizsgálatok mutatják (*Wehmer*, 1918), az Aspergillus fumaricus a cukrokat savakká erjeszti el s ezen savkeveréknek 60—70%-t a fumarsav képezi.

A fumarsav almasavból is képződik a *Bacterium fluorescens liquefaciens* hatására. Fel lehet használni egyes penészgombák számára táptalajnak (pld. a *Penicillium glaucum* megél rajta, ezzel szemben a maleinsavat nem képes felhasználni). Egyes gombák és moszatok 1—2% fumarsavoldat hatására elpusztulnak. A maleinsavval ellentétben a magasabbrendű szervezetre

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

nem mérgező. Ez a sav az állati szervezet oxygenfelvevő képességét emeli.

Mindkét sav almasav hevítésével állítható elő. Ha az almasavat lassan 150 C°-ra hevítjük, akkor fumarsav, ha azonban hirtelen nagy hőnek tesszük ki, úgy maleinsav keletkezik. A fumarsav 200 C°-nál olvadás nélkül sublimál és vízben nehezen oldódik; a maleinsav átalakítható fumarsavvá, ha olvadási pontján túl hosszabb időn át hevítjük, vagy ha JH jelenlétében fény hatásának tesszük ki. A két sav közül a fumarsav az állandó vegyület.

Citraconsav $\left(\begin{matrix}CH—COOH\\ \|\\ CH_3—C—COOH\end{matrix}\right)$ citromsav destillatiojánál keletkezik és anhydridet alkothat.

Mezaconsav $\left(\begin{matrix}CH—COOH\\ \|\\ COOH—C—CH_3\end{matrix}\right)$ nem ad anhydridet.

HÁROMÉRTÉKŰ EGYBÁZIKUS SAVAK.

Glycerinsav $\left(\begin{matrix}CH_2OH\\ |\\ CHOH\\ |\\ COOH\end{matrix}\right)$. Ez a sav előállítható glycerinből, ha híg salétromsavval, vagy bromvízzel oxydáljuk. Ennek leszármazottja a *serin aminosav* $\left(CH_2OH—\overset{NH_2}{\overset{/}{C}}H—COOH\right)$ amely sok fehérjében fordul elő.

HÁROMÉRTÉKŰ KÉTBÁZIKUS SAVAK.

Tartronsav $\left(\begin{matrix}COOH\\ |\\ CHOH\\ |\\ COOH\end{matrix}\right)$ glycerinnek $KMnO_4$-al való oxydatiojánál képződik. Vízben és alkoholban oldódik, aetherben nem.

Az almasav $\left(\begin{matrix}CHOH—COOH\\ |\\ CH_2COOH\end{matrix}\right)$ kristályos anyag, mely vízben és alkoholban könnyen oldódik. Jodhydrogennel hevítve, víz és jód leválása mellett borstyánkősav képződik belőle:

$$\begin{matrix}CHOH—COOH\\ |\\ CH_2—COOH\end{matrix} + HJ = H_2O + 2J + \begin{matrix}CH_2—COOH\\ |\\ CH_2—COOH\end{matrix}$$

Ha az almasavat salétromsavval hevítjük, úgy hydrogenfejlődés mellett oxalsav és ecetsav képződik belőle:

$$\begin{matrix}CHOH—COOH\\ |\\ CH_2—COOH\end{matrix} + H_2O = CH_3COOH + \begin{matrix}COOH\\ |\\ COOH\end{matrix} + H_2$$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Az almasav olyan borostyánkősav, amelyben egy hydrogen atom OH-gyökkel van helyettesítve. Egy asymmetrikus atomot tartalmaz, tehát *d*, *l* és *dl* alakban fordul elő.

A természetben előfordul az *l* és a *dl* almasav. Az első a növényvilágban rendkívül el van terjedve. Azon savképző növények között, amelyek a mi éghajlatunk alatt előfordulnak, egyetlenegy sincs, amelyben almasavat ne találtak volna. Különösen a succulens növényekben képződik nagy mennyiségben, még pedig úgylátszik az északibb termőhelyeken sokkal nagyobb mennyiségben, mint a délieken. A legújabb kutatások igazolták azt, hogy ezekben a succulens növényekben keletkező almasav a stereoisomer formák egyikéhez sem tartozik, hanem nem egyéb, mint a közönséges *l* almasav. A succulens növényekben az *l* almasav mennyisége igen jelentékeny és az oxalsavval együtt olyan nagy mennyiségben képződik, hogy ehhez viszonyítva a succulens növényekben keletkező többi kétbázikus sav mennyisége egészen háttérbe szorul. Így az Agave fajok a száraz súly 8%-át tartalmazzák belőle. A Sedum azureumnál az oxalsav mennyisége 0·48—1·82% közt váltakozott, míg ezzel szemben ugyanazon megfigyelési időtartam alatt az almasav mennyisége 7·62—10·13%-ot tett ki. A succulens növényekben az almasav a most elfogadott felfogás szerint valószínűleg a szénhydratoknak lélegzés folytán való tökéletlen elégetésekor — mint közbenső termék — keletkezik.

A növényvilág többi részében az *l* almasav igen el van terjedve. Így a Pirus malus, Prunus avium, a Solanum lycopersicum, a Fragaria vesca, a Berberis vulgaris, azután a Vaccinium myrtillus gyümölcsében, a Sorbus aucuparia éretlen gyümölcseiben, a Hippophaë rhamnoides termésében, az éretlen szőlőbogyóban fordul elő.

Calcium sója igen elterjedt a Chelidonium majusban, Sempervirum tectorumban, a Nicotiana tabacum leveleiben, a Tamarix fajok leveleiben, egyes harasztokban és kalapos gombákban (Cantharellus cibarius).

Előfordul azonkívül a mézben, a gyümölcsnedvekben és egyes francia borokban. A Crassulaceáknál az almasav különösen éjszaka folyamán keletkezik, nappal viszont a növény a keletkezett savat CO_2-vé égeti el. Ennél az elégetésnél a magasabb hőmérséklet igen sietteti a sav képződését és szétbontását. A fény hatására pedig az almasav a Crassulaceáknál reduction

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

megy keresztül. Az almasav felhasználható gombák és bacteriumok táptalajául. Így a 10%-os oldatában kitünően nő az *Aspergillus niger* és a *Penicillium glaucum*. A *Bacterium lactis aerogenes* vajsavra, ecetsavra és CO_2-re bontja szét, míg a *Bacterium fluorescens liquefaciens* fumarsavat alkot belőle.

Az állati szervezetben az almasav eloxydálódik, sőt még izolált állati szövetek is képesek az almasavat teljesen elégetni.

Egyik legérdekesebb szerepe növényélettani szempontból az Equisetum arvense és Equisetum palustre petesejtjeinek megtermékenyítésénél játszódik le, ahol a *spermatozoidák* számára mint ingert kiváltó anyag szerepel és ezeket chemotaktikus úton az archegoniumban elhelyezett petesejt felé vonzza. A teljesség kedvéért megemlítjük még, hogy újabban a kísérleti eredmények alapján tért kezd hódítani az a felfogás, hogy az almasavnak a szénhydrátokból való keletkezése nem a normális lélegzési folyamatokra vezethető vissza. Ezek szerint az almasavképződés tulajdonképen nem volna egyéb, mint egy közbenső fázisa azon folyamatnak, amely alatt a növény szénhydratokból asparagint és ezen az úton fehérjéket képez, illetőleg ezen folyamat fordítottjaképen a fehérjéket oxydálja és szétbontja (fehérjesynthezis, fehérjelélegzés). A keletkezett feles mennyiségű almasavat a növény CO_2-re oxydálja.

A *dl* almasav előfordulása már sokkal korlátoltabb; ezidőszerint a növényvilágban csak a Fraxinus excelsior leveleiben találták meg mint Ca sót, az állatvilágban pedig egyes izomszövetekből sikerült izolálni. A mustban lévő almasav az erjedési folyamat alatt borkősavvá oxydálódik és ezért található ez a megerjesztett mustban.

Előállítható savanyú gyümölcsléből $Ca(OH)_2$ segítségével, miközben almasavas calcium válik le, melyből anorganikus savak segítségével az almasavat felszabadítjuk.

Mesterségesen előállítható monobromborostyánkősavból és ezüsthydroxydból:

$$\begin{array}{l} CH_2—COOH \\ | \\ CHBr—COOH \end{array} + AgOH = AgBr + \begin{array}{l} CH_2—COOH \\ | \\ CHOH—COOH \end{array}$$

Az almasav módot ad a *Walden-féle jelenség* megfigyelésére, mely abból áll, hogy a balra forgató almasavat jobbra forgató almasavvá alakíthatjuk át, racemikus alak közbejötte nélkül.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Ha pld. az *l* chlorborostyánkősavat $\begin{pmatrix} Cl \\ | \\ C-H \\ | \\ CH_2-COOH \end{pmatrix}$ AgOH-al kezeljük, úgy *l* almasav képződik:

$$\begin{matrix} CHCl-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{matrix} + AgOH = AgCl + l \begin{matrix} CHOH-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{matrix}$$

Ha a keletkezett *l* almasavat PCl_5 hatásának tesszük ki, akkor *d* chlorborostyánkősav képződik, mely pedig AgOH-al *d* almasavat ad. Ezt a jelenséget úgy magyarázzuk, hogy a PCl_5 az *l* almasav asymmetrikus carbon atomjában *intramolekuláris változást* idéz elő. Ez a jelenség a substitutióval van szoros összefüggésben. Ha valamely vegyületnek egyik gyökét más gyökkel helyettesítjük, akkor nem szükséges, hogy az új csoport a leválasztott gyök helyébe lépjen, hanem más helyen is kapcsolódhatik a carbon atomhoz és ez okozza azt, hogy a balra forgató vegyület átalakul jobbra forgatóvá. Ez a feltevés csak optikailag activ vegyületeknél tételezhető fel, mert más vegyületeknél a substitutio helyének változékonyságát még nem észlelték.

TELÍTETLEN HÁROMBÁZIKUS SAVAK.

Aconitsav $\begin{pmatrix} CH=C<\begin{matrix} COOH \\ CH_2-COOH \end{matrix} \\ | \\ COOH \end{pmatrix}$. Az Aconitum napellus és a Daucus carota nedvében található. Citromsav hevítésével állítható elő:

$$\begin{matrix} CH_2-COOH \\ | \\ C<\begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix} \\ | \\ CH_2-COOH \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CH-COOH \\ \| \\ C-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{matrix}$$

citromsav — aconitsav

fehér kristályok alakjában.

NÉGYÉRTÉKŰ KÉTBÁZIKUS SAVAK.

Borkősav $\begin{pmatrix} COOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{pmatrix}$. Mivel két asymmetrikus carbon atomot tartalmaz, négy isomer modificatioban fordul elő. Ismerjük a *d, l, dl* borkősavat és az *inactiv* mesoborkősavat.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A *d* borkősav $\left(\begin{array}{c} COOH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ OH-C-H \\ | \\ COOH \end{array}\right)$. A tiszta *d* borkősav színtelen kristályokat alkot, melyek vízben könnyen oldódnak és a fényt jobbra forgatják. Ha destilláljuk, úgy pyroszőlősav és pyroborkősav keletkezik belőle. Egyes bacteriumok hatása alatt borostyánkősavvá alakul át. Erősen hevítve elszenesedik és égetett cukorra emlékeztető szagot fejleszt. A *d* borkősav és *d* glycose között *E. Fischer* fedezte fel az összefüggést és kimutatta, hogy a *d* glycoseból oxydatioval *d* cukorsav, ebből pedig további oxydatioval *d* borkősav és oxalsav keletkezik. A *d* borkősav K, Ca és Mg-hoz kapcsolódva igen el van terjedve a növényvilágban.

A szőlő leveleiben szabad állapotban egész 1·6%-ig terjedő mennyiségben, mint savanyú káliumsó egész 2%-ig terjedő menynyiségben fordul elő. Előfordul továbbá a szőlőbogyóban (Vitis), ahonnan a mustba kerül, majd pedig az alkoholos erjedés után a hordók falaira rakódik le mint *borkő*. Ez a borkő kaliumtartaratból és Ca tartaratból áll és belőle készítik nagyban a borkősavat. Előfordul továbbá a Psaliota campestris nedvében, a Cetraria islandicában, a Roccella tinctoriában, a Rubus idaeus, Rubus caesius, a Prunus armeniaca gyümölcsében. Megtalálható a hárs (Tilia-fajok) virágjában, a Digitalis purpurea leveleiben, a paradicsom (Solanum lycopersicum) gyümölcsében, a Veronica officinálisban, a Sambucus ebulus gyümölcsében, a Helianthus tuberosus gumóiban stb.

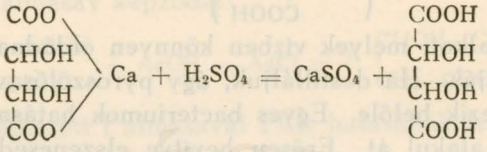
Előállítható a nyers borkőből, mely tisztátlan állapotban savanyú K tartaratot, festékanyagokat és mechanikai tisztátlanságokat tartalmaz.

A nyers borkövet porrá törik és forró vízben főzik, azután szűréssel távolítják el a mechanikai tisztátlanságokat. Most az oldathoz addig adnak $CaCO_3$-t, míg az oldat már csak kevéssé savanyú és azután $CaCl_2$-t kevernek hozzá, az oldatot felfőzik, mire calciumtartaratból álló csapadék válik le. A savanyú kaliumtartarat mésszel főzve mésztartaratot és neutrális kaliumtartaratot ad. Utóbbi vízben oldódik, míg a calciumtartarat oldhatatlan:

$$\begin{array}{c} COOK \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{array} \quad \begin{array}{c} COOK \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{array} + CaCO_3 = \begin{array}{c} COO \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COO \end{array} \Big\rangle Ca + \begin{array}{c} COOK \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOK \end{array}$$

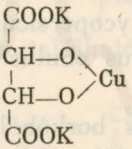
© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A $CaCO_3$-tal való főzésnél azért főzik az oldatot kissé savanyú állapotban, hogy a Mg, Fe és Al sók ne váljanak ki. Ha az összes Ca-tartarat levált, szűréssel távolítják el az oldatból és azután kénsavval kezelik:



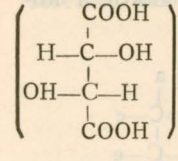
Így a kénsav hatása alatt gyps és szabad borkősav keletkezik. A gyps leszűrése után a borkősavat vacuumban bepárolják, mire szép kristályok képződnek, melyeket csontszénnel tisztítanak és alkoholban kristályosítanak át.

A *d* borkősav sóit *tartaratoknak* nevezik. Ezen tartaratok savanyúak, vagy közömbösek lehetnek. A gyógyászatban a *kaliumantimontartaratot* mint erős hánytatószert használják. A *d* borkősavból készül a *Fehling-féle oldat*, mely cukrok quantitativ meghatározására szolgál. A Fehling-oldat összetételére nézve 69·2 gr $CuSO_4$, melyet egy liter vízben kell feloldani, azonkívül 346 gr K-Na tartarat és 100 gr NaOH, melyek szintén egy liter vízben oldandók. Mindkét oldatból 1 cm^3-t véve s ezeket összekeverve gyönyörű kék színű folyadékot nyerünk és ez a Fehling-oldat. A kék színnel oldódó vegyület nem más, mint a:



Ha a Fehling-oldathoz cukrot adunk, vörös csapadék keletkezik, mivel a cukor aldehyd csoportja reductiót végez és vörös rézoxydult választ le. A *d* borkősavat különböző bacteriumok támadják. Így a *Bacterium tartaricum* Ca- és ammoniumtartaratból ecetsavat, borostyánkősavat, CO_2-t és H-t képez. Hasadó gombák a borkősavas calciumból ecetsavat, propionsavat, vajsavat és kevés alkoholt képeznek. Rothadást előidéző bacteriumok a borkősavas mészből ecetsavat, propionsavat és CO_2-t képeznek, de borostyánkősav nem keletkezik. Ezzel szemben az ammonium tartaratból ugyanazok a bacteriumok CO_2-t, borostyánkősavat, ecetsavat és hangyasavat alkotnak.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

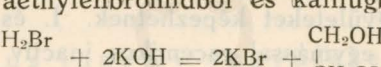


A *l* borkősav. Ha a szőlősavat vagy racemikus borkősavat *Penicillium glaucummal* oltunk, úgy ez a penészgomba a *d* borkősavat elhasználja és az oldatban csak *l* borkősav marad vissza. Olyan tulajdonságú, mint a *d* borkősav, de a poláros fényt balra forgatja.

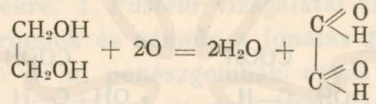
Racemikus borkősav vagy szőlősav. A szőlősav triclin rendszerben kristályosodik, a kristályok 205—206 C°-nál olvadnak és nehezebben oldódnak vízben, mint a két activ modificatio kristályai.

Egyenlő mennyiségű jobbra és balra forgató borkősavból áll és ezért a poláros fénnyel szemben inactiv. A synthetikus úton előállított borkősav mindig racemikus borkősav.

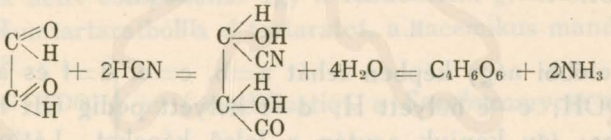
Előállítható aethylenbromidból és kálilúgból:



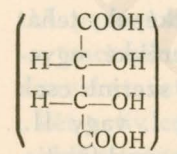
miáltal aethylenglycol képződik, mely salétromsavval óvatosan oxydálva glyoxalt ad:



Ez a glyoxal HCN-el nitrilt alkot, mely viszont elszappanosítva a borkősavat adja:



A mezoborkősav optikailag közömbös, de activ componensekre nem bontható. Inactivitása intramolekuláris compensatión alapszik. Kristályai 140 C°-nál olvadnak. Savanyú kaliumsója vízben jól oldódik. Ha a *d* borkősavat híg savakkal vagy lúgokkal főzzük, akkor először mezoborkősav képződik és csak azután racemikus borkősav. A mezoborkősav a *d* borkősavból még úgy is nyerhető, ha ez utóbbit 165 C°-ra hevítjük.

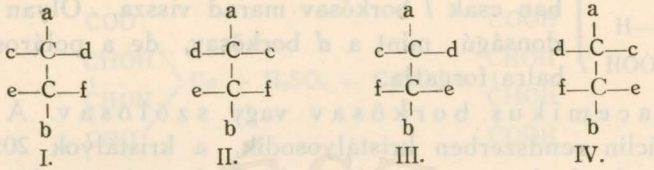


A borkősavak stereoisomeriája.

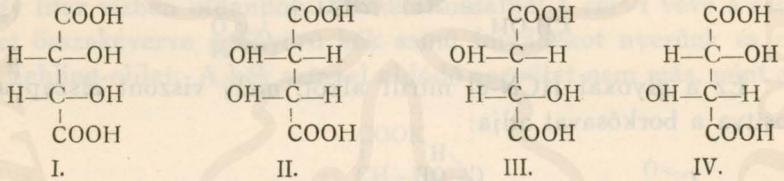
A borkősavban két asymmetrikus carbon atom foglal helyet, tehát térisomeria esete forog fenn. Vegyük azt az esetet, hogy

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

a két asymmetrikus carbon atom különböző és jelöljük a carbon atomokhoz kapcsolt gyököket a, b, c, d, e és f-el, akkor a következő isomer esetek fordulhatnak elő:



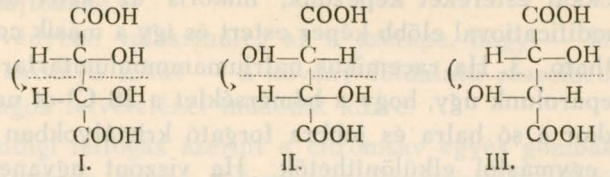
Négy isomer eset azért fordul elő, mert minden asymmetrikus carbon atomnak két kép felel meg, melyek az asymmetrikus C atom elméleténél már tárgyalt követelményeknek megfelelőleg helyezhetők egymás fölé (lásd 57. oldalt) és ezért ebben az esetben négy activ vegyület keletkezik, melyek kettesével racemikus inactiv vegyületeket képezhetnek. I. és IV., II. és III. tükörképek tehát egymással racemikus inactiv vegyületeket alkotnak. Ha most a betük helyett a borkősavban előforduló gyököket és atomokat helyezzük be, azonnal látjuk, hogy a borkősavban két egyenlő asymmetrikus carbon atom van egymáshoz kapcsolva:



Az előbbi négy képben tehát a=b, c=e, d=f és a—b helyett COOH; c—e helyett H; d—f helyett pedig OH helyettesíthető be; így kapjuk azután a felső képeket. Látjuk, hogy I. és II. azonos, mivel forgatással a megkövetelt feltételeknek megfelelőleg fedik egymást, III. és IV. pedig tükörképek, tehát activ modificatiók, melyek racemikus inactiv keverékké egyesülhetnek. A borkősavnál tehát a fentebbi képek szerint csak három stereoisomer modificatio léphet fel és pedig I. vagy II., azután III., IV. és azonkívül egy racemikus inactiv modificatio, mely egyenlő mennyiségű III és IV-ből áll. A borkősavnál valóban az elméletnek megfelelően egy *d, l, dl* borkősavat és a mezoborkősavat találták meg. Hogy I, III és IV között különbség van, azt még a következő elmélkedés is igazolja. Ha I, III. és IV képeket vízszintes vonalakkal felezzük és a képek egyik felét a másik fele fölé igyekszünk helyezni azáltal, hogy a képek felét

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

180°-kal elforgatjuk, akkor látjuk, hogy I-nél a két félkép megfelelően fedésbe hozható, míg II, III-nál ez nem lehetséges:

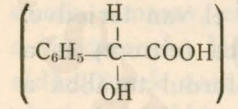


I. II. III.

Ha egy vegyületben három különböző asymmetrikus carbon atom foglal helyet, akkor az activ isomeriák száma 2^3, melyek közül négy pár egyesülhet inactiv racemikus vegyületté. Ha azonban három egyenlő asymmetrikus carbon atom lép fel egy vegyületben, akkor ez két activ, egy racemikus inactiv és még két nem bontható inactiv vegyületet képezhet.

A racemikus inactiv vegyületek activ componensekre való bomlása.

A racemikus inactiv vegyületek különféle módon bonthatók activ componensekre. 1. *Pasteur* vizsgálatai alapján kitünt, hogy különböző bacteriumok és némely a fonalas gombákhoz (Phycomycetes) tartozó ú. n. penészgombák egyes racemikus inactiv vegyületekre olyan hatással vannak, hogy oldataikból az egyik activ modificatiót felhasználják, az oldatban pedig visszamarad a másik activ componens. Így a *Penicillium glaucum* racemikus ammoniumtartaratból a *d* tartaratot, a racemikus mandulasavból



az *l* modificatiót, a *Saccharomyces elipsoideus* viszont a mandulasavas oldatból a *d* modificatiót használja fel. A penész és bacteriumok testében levő enzymeknek tudható be a racemikus vegyületek szétbontása. 2. Ha racemikus inactiv savakat activ bázisokkal hozunk össze, sók képződnek, melyek két activ componens keverékéből állanak. A két activ só eltérő oldhatósággal bír és ezért fractionáló kristályosítással egymástól elválaszthatók. Ilyen activ bázisok a cinchonin, strichnin és morphium. A cinchoninnal pld. a racemikus borkősav, mandulasav és almasav componenseikre bonthatók; ha pedig egy racemikus inactiv bázist akarunk componenseikre bontani, úgy erre activ savakat használunk fel és a keletkezett sókat fractionáló kristályosítással választhatjuk el. Ilyen célra kitünő a *d* vagy *l* kám-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

phorsulfovas, mely jó kristályosodó sókat képez. Az inactiv racemikus savak még oly módon is bonthatók, hogy belőlük activ alkoholokkal estereket képezünk, mikoris az activ alkohol az egyik modificatioval előbb képez estert és így a másik componens eltávolítható. 3. Ha racemikus natriumammoniumtartaratot óvatosan bepárolunk úgy, hogy a hőmérséklet a 28 C°-ot ne haladja meg, akkor a só balra és jobbra forgató kristályokban válik ki, melyek egymástól elkülöníthetők. Ha viszont ugyanezt a sót 28 C° felett pároljuk be, úgy csak racemikus inactiv kristályok képződnek.

HÁROMBÁZIKUS NÉGYÉRTÉKŰ CARBONSAVAK.

A citromsav $\begin{pmatrix} CH_2—COOH \\ | \\ C—OH—COOH \\ | \\ CH_2—COOH \end{pmatrix}$ szép, rhombikus kristályalakot alkot és egy molekula kristályvizet tartalmaz. Vízben és alkoholban könnyen, aetherben nagyon nehezen oldódik. Vizes oldatban a penészgombák megtámadják és ecetsav képződik belőle. Oxydáló anyagokkal hevítve oxalsav és ecetsav keletkezik belőle:

$$\begin{matrix} CH_2—COOH \\ | \\ C—OH—COOH \\ | \\ CH_2—COOH \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2CH_3—COOH$$

A citromsav a növényvilágban általánosan el van terjedve. Egyik legismertebb előfordulása a Citrus medica (citrom) és a Citrus aurantium (narancs) gyümölcsében. Előfordul továbbá a Vaccinium oxycoccos, a Vaccinium Vitis idaea gyümölcsében, a hüvelyesek magjában. Megtalálható továbbá a Ribes grossulariában (egres), a Ribes rubrum (ribiszke), a Vaccinium myrtillus és a Rubus idaeus (málna) termésében, rendszerint almasav kiséretében. Nagyobb mennyiségben a Chelidonium majus és a Medicago sativában fordul elő alma- és borkősav kiséretében, továbbá a Sorbus aucupariában, a Solanum lycopersicum gyümölcsében és a Tamarix fajok belében fordul elő. Ezenfelül mint Ca- és K-só megtalálható a dohány (Nicotiana tabacum) levelében és a Lactuca sativa tejnedvében, de megtalálható ezenkívül a Rubia tinctorum leveleiben, egyes gombákban (pld. Tuber cibarium), a tölgymakkban és azonfelül mint Ca-só a cukorrépában.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A citromsav előfordul továbbá az egészséges emberi és állati szervezetben is és pedig az emberi anyatejben, a tehén tejében és egyes sajtokban.

A növényben valószínűleg az a szerepe, hogy — könnyen képezvén savanyú sókat — a növény földalatti részeiben a bázikus anyagok felvételénél működik közre.

Az eddigi felfogás szerint a citromsav egyes gombák hatására (Citromyces glaber, Citromyces Pfeiferianum, Penicillium luteum stb.) a szénhydratok elerjedésénél képződik. Újabban azonban — amint ezt *Kostytschew* és mások vizsgálatai igazolni látszanak — az a körülmény, hogy egyes Penicillium fajokat Citromyces névvel jelöltek azon sajátságuk következtében, hogy ezek szénhydrátokból közvetlenül citromsavat erjesztenek — nem helytálló. Sikerült beigazolni, hogy a tápanyagösszetétel kellő megválasztásával, más Penicillium fajok is képesek citromsavat képezni.

A régebbi felfogás szerint a citromsav a növényekben a lélegzés folyamán, közvetlenül a cukrok oxydatioja útján keletkezik. Újabban azonban mindinkább előtérbe nyomul az a felfogás, hogy a citromsav nem közvetlenül a cukrokból keletkezik, hanem synthetikus úton, esetleg intramolekuláris jelenségek közbejöttével a cukrok bomlási termékeiből is eredetét veheti. Hasonlóképen nem lehetetlen, hogy a citromsav a növényekben a fehérjék bomlási termékeiből képződik szintén synthetikus úton. Valószínűnek látszik az is, hogy általában a különböző növényi savak, almasav, citromsav stb. nem normális közbenső termékei a lélegzésnek. Mindezek a kérdések ma még teljes biztonsággal eldöntöttnek nem vehetők és ide vonatkozólag meg kell még várni a további vizsgálatok folytán a határozott vélemény kialakulását.

Éretlen citromból állítják elő úgy, hogy a kipréselt citromlevet Na_2CO_3-tal neutralizálják és leszűrik. Miután az átszűrt oldathoz calciumacetatot és $Ca(OH)_2$-ot adtak, felfőzik. A főzés után a citromsav mint calciumcitrat leválik, melyet forrón kell leszűrni, mivel hideg vízben sokkal jobban oldódik, mint forró vízben. A calciumcitratból kénsav segítségével felszabadítják a citromsavat, mikoris mint melléktermék gyps képződik. A citromsavat a gypsről leszűrik, csontszén segítségével megtisztítják és forró vízben átkristályosítják.

Sythetikus úton a citromsav a következőképen állítható elő:

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Dichloracetonból és cyanhydrogenből egy nitril képződik, melyből elszappanosítással egy COOH-csoportot nyerünk:

$$\begin{array}{l} CH_2{-}Cl \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2{-}Cl \end{array} + HCN = \begin{array}{l} CH_2{-}Cl \\ | \\ C{<}\begin{array}{l} OH \\ CN \end{array} \\ | \\ CH_2{-}Cl \end{array} + 2H_2O = \begin{array}{l} CH_2{-}Cl \\ | \\ C{<}\begin{array}{l} OH \\ COOH \end{array} \\ | \\ CH_2{-}Cl \end{array} + NH_3$$

Ha a keletkeezett savat cyankaliummal kezeljük, úgy két chlor atom CN-gyökkel cserélődik ki, melyek elszappanosításával citromsav keletkezik:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ C{<}\begin{array}{l} OH \\ COOH \end{array} \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + 2KCN = 2KCl + \begin{array}{l} CH_2{-}CN \\ | \\ C{<}\begin{array}{l} OH \\ COOH \end{array} \\ | \\ CH_2{-}CN \end{array} + 4H_2O = 2NH_3 + \begin{array}{l} CH{-}COOH \\ | \\ C{<}\begin{array}{l} OH \\ COOH \end{array} \\ | \\ CH{-}COOH \end{array}$$

A citromsav sóit *citratoknak* nevezik. A citromsavat a *katun-festészetben* használják. A citromsavat és annak sóit (Ca-, NH_4-, K-, Na-citrat) fel lehet használni az egyes bacterium fajok táptalajának (pld. a denitrificaló és carbamidbontó bacteriumok számára). Érdekes, hogy az emberi és állati tejben található citromsav nem közvetlenül táplálékul felvett szénhydratokból keletkezik, hanem közvetlenül a tejmirigy választja ki. Az állati szervezet a citromsavat jól el tudja égetni, de azért nagyobb mennyiségben ez is toxikus hatást válthat ki, ami azzal magyarázható, hogy a citromsav az állati szervezetből a meszet elvonja.

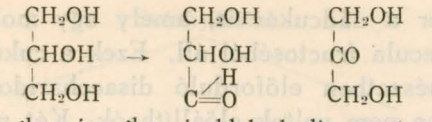
ALDEHYD- ÉS KETONALKOHOLOK. SZÉNHYDRATOK, CUKROK.

Ha az acetaldehyd methylgyökében egy hydrogen atomot brommal helyettesítünk és a keletkezett bromvegyületet kálilúggal kezeljük, akkor egy vegyület képződik, mely úgy az alkohol, mint az aldehyd tulajdonságait bírja:

$$CH_2{<}\begin{array}{l} Br \\ H \end{array} + KOH = CH_2{<}\begin{array}{l} OH \\ H \end{array}$$
$$C{=}O \qquad\qquad C{=}O$$

Ez a vegyület egy aldehydalkohol. Ha glycerint óvatosan oxydálunk, akkor két vegyületet nyerünk: a *glycerinaldehydet*, mely egy aldehydalkohol, tehát aldehyd és alkohol tulajdonságú és a *dyoxiacetont*, mely keton és alkohol tulajdonsággal bír, azaz: ketonalkohol:

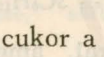
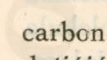
© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

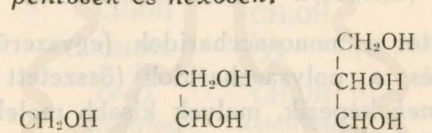


glycerin glycerinaldehyd dioxyaceton

A keton- és aldehydalkoholok képezik a növény- és állatvilágban a nagyfontosságú cukrokat, illetőleg szénhydrátokat. Ha a cukrok aldehydalkohol szerkezettel bírnak, akkor *aldose*, ha pedig ketonalkoholok, akkor *ketose* a nevük.

A szénhydrat elnevezés onnan ered, hogy bennük a hydrogenek száma az oxygenhez képest 2 : 1 arányban fordul elő, tehát a cukrokban a H és O között olyan a viszony, mint a vízben. Ez azonban nem kivétel nélküli szabálya a cukroknak, mert olyan cukrokat is ismerünk, amelyekben ez a viszonyszám nincs meg, ilyenek pld. a rhamnosék.

A legegyszerűbb cukor a glycolaldehyd  , mely két carbon atomot tartalmaz. Ez az egyedüli *diose*. A glycerin oxydatiójával keletkezett aldehyd vagy ketonalkohol adja a *triosét*  , míg a négy, öt, hat carbon atomot tartalmazó cukrok: a *tetrosék, pentosék* és *hexosék*:



tetrose ($C_4H_8O_4$) pentose ($C_5H_{10}O_5$) hexose ($C_6H_{12}O_6$)

Mesterséges úton heptosékat, octosékat és monosékat is állítottak elő, ezek azonban a természetben még nem voltak feltalálhatók. A diosék, triosék, tetrosék, pentosék és hexosék stb. képezik a *monosékat* vagy *monosaccharidokat*. Ismerünk olyan cukrokat, amelyek több monoséből állanak. Így a maltose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) vízfelvétel mellett két molekula glycoséra (szőlőcukorra) bomlik:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2(C_6H_{12}O_6)$$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Ilyen cukor a nádcukor is, amely egy molekula glycoséból és egy molecula fructoséból áll. Ezek a cukrok a *disaccharidok*. A természetben előforduló disaccharidok ezelőtt még mesterséges úton nem voltak előállíthaók. Két molekula glycoséból azonban már sikerült *E. Fischernek* az isomaltosét előállítani:

$$2C_6H_{12}O_6 - H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}$$

Újabban a nádcukrot és a maltosét mesterséges úton sikerült előállítani.

A természetben előfordulnak olyan cukrok is, amelyek három monose gyökből épülnek fel; ezek a *trisaccharidok*. Így pld. a raffinose ($C_{18}H_{32}O_{16}$), vízfelvétel mellett három molekula szőlőcukorra bomlanak:

$$C_{18}H_{32}O_{16} + 2H_2O = 3C_6H_{12}O_6$$

Ismerünk olyan szénhydratokat, amelyek több molekula monoseből épülnek fel és ezek vízfelvétel után több molekula monoséra bomlanak. Ilyen vegyületek a keményítő, cellulose, glycogen és inulin. A keményítő $n(C_6H_{10}O_5)$ pld. vízfelvétel mellett *n* molekula glycoséra bomlik. Ezek mindegyike egy-egy *polyose*, vagy összefoglaló névvel ezek a *polysaccharidok*:

$$(C_6H_{10}O_5)\,n + n\,H_2O = n\,(C_6H_{12}O_6)$$

Az átmenetet a monosaccharidok (egyszerű szénhydratok vagy cukrok) és a polysaccharidok (összetett szénhydratok) között a *dextrinek* képezik, melyek kisebb molekulával bírnak, mint a polysaccharidokhoz tartozó keményítő és cellulose.

Az összes cukrok szagtalan, neutrális, édes ízű vegyületek, nem illóak, hevítve bomlanak és egy barna anyaggá, az úgynevezett *caramellé* alakulnak át. A szénhydratok conc. kénsav hatása alatt elszenesednek.

A növényekben a szénhydratok különböző hexosék és polyosék alakjában fordulnak elő. A hexosék a protoplazma és a vacuolák nedvében vannak oldva. A sejtfal szintén szénhydratokból épül fel, mert a fiatal sejtfal majdnem tiszta celluloseból áll. A szénhydratok nagy része a növényekben mint tartalék tápanyag van felraktározva, mint pld. a keményítő és nádcukor.

A szénhydratok itt tárgyalt osztályozását könnyebb áttekintés kedvéért tüntesse fel az alábbi csoportosítás!

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Szénhydratok.

A monosaccharidok- vagy monosékhoz (egyszerű szénhydrátokhoz) tartoznak az alábbi szénhydratok:

Diose ($C_2H_4O_2$);

Triosék ($C_3H_6O_3$), pld. glycerose;

Tetrosék ($C_4H_8O_4$), pld. erythrose, digitoxose, apiose stb.

Pentosék ($C_5H_{10}O_5$), pld. arabinose, ribose, xylose, lyxose stb.

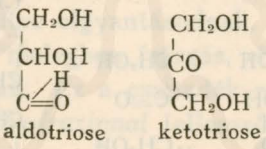
Hexosék ($C_6H_{12}O_6$), pld. glycose, mannose, fructose,

A polysaccharidokhoz vagy polysékhez (összetett szénhydratok) tartoznak a több monose molekulából álló szénhydratok és pedig a:

cukornemüek	*nem cukornemüek*
Disaccharidok ($C_{12}H_{22}O_{11}$), pld. saccharose v. nádcukor, trehalose, maltose stb.	($C_6H_{10}O_5$) x Keményítő Glycogen Inulin Cellulose Gummianyagok stb. és a különböző dextrinek.
Trisaccharidok ($C_{18}H_{32}O_{16}$), pld. raffinose.	
Tetrasaccharidok, pld. stachiose ($C_{24}H_{42}O_{21}$).$4H_2O$. sorbinose stb.	

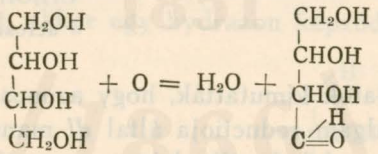
A monosaccharidok vagy monosék.

Képződés. A monosék a megfelelő alkoholok oxydatiója útján képződnek. Glycerin oxydatioja által jön létre pld. az aldotriose vagy ketotriose:



aldotriose ketotriose

Erythrit oxydatioja által képződik az erythrose:



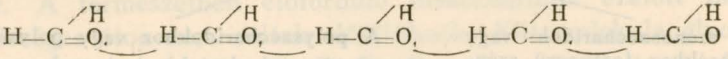
Monosék képződnek di- és polysaccharidok hydrolizise által. Így nádcukorból savak hatása alatt víz felvétele mellett két molekula monose keletkezik:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2(C_6H_{12}O_6)$$

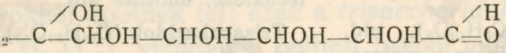
Aldehydek aldolcondensatioja által szintén monosék képződnek. Ha hat molekula formalaldehydet $Ca(OH)_2$ segítségével condensálunk, úgy egy hexose képződik, név szerint a for-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

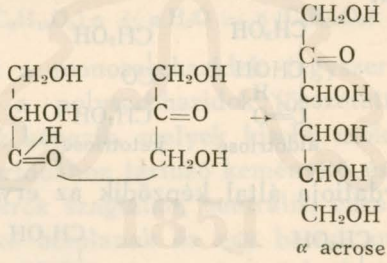
mese, mely különböző cukrok keverékéből áll s amelyből az α acrose elválasztható:



A condensatiót úgy képzeljük, hogy minden aldehyd molekulából egy H atom átmegy a másik aldehyd molekulába és oxygenhez kapcsolódik, miáltal a carbon atom egyik értékűsége felszabadul s a másik aldehyd molekula carbonjának értékűségével egyesül:



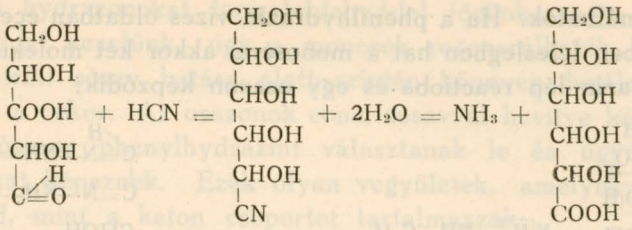
Ez a reactio azért fontos, mert a növényi levélben a fény és a chlorophyll hatása alatt keletkezett formalaldehyd hasonló módon condensalódik (enzymek hatása alatt) szőlőcukorrá és ily módon képes a zöld növény az anorganikus eredetű CO_2-ból és vízből formalaldehyden keresztül olyan organikus vegyületet létrehozni mint a szőlőcukor, mely azonban azonnal keményítővé condensalódik. *E. Fischer* a glycerose condensatiojánál nyerte az α acrosét:



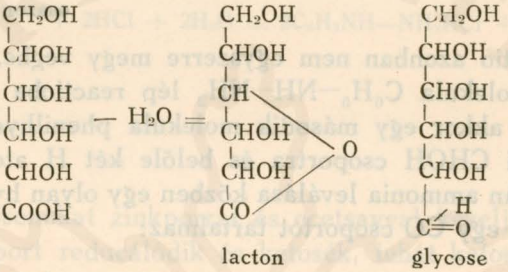
melyről a vizsgálatok kimutatták, hogy azonos a *dl* fructoséval, mely natriumamalgam reductioja által *dl* mannitot adott.

A magasabb molekulasúllyal bíró monosék az aldelydalkololok aldehyd tulajdonságainak a felhasználásával állíthatók elő, HCN felvétele segítségével. Ha a keletkezett cyanhydrint vízzel elszappanosítjuk és a képződött savat reducáljuk, akkor egy monosét nyerünk, mely egy carbon atommal többet tartalmaz, mint a cukor, amelyből kiindultunk. Így pld. egy pentoséból előállíthatunk egy hexosét (arabinoséból keletkezik a glycose és így tovább):

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.



A cukornak HCN-nel való kezelésénél egy oxysav keletkezik, mely vízleválás mellett lactont ad; ez natriumamalgammal reducálva hexomonoséva alakul át:

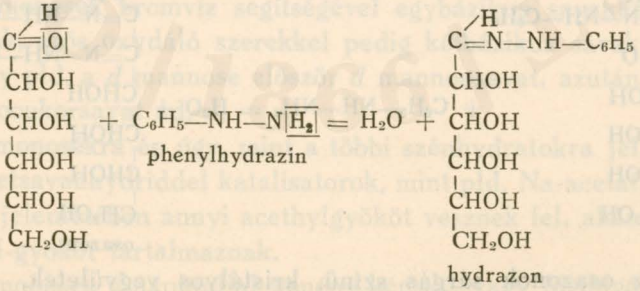


Monosék közös tulajdonságai. Aldehyd csoportjuk révén ezüstammonia oldattal melegítve ezüst tükröt adnak.

Alkaliákkal melegítve elgyantásodnak.

A Fehling-oldatot melegben (sárgás, vörös csapadék képződése mellett) reducálják. Ez a csapadék nem más, mint Cu_2O.

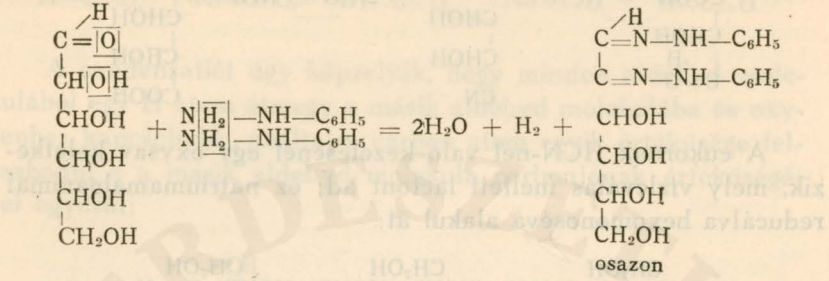
A monosék *phenilhydrazinnal* jellemző vegyületeket, és pedig *hydrazonokat* és *osazonokat* adhatnak. Ha egy molekula monoséra, alkoholos oldatban sav kizárása mellett, egy molekula phenilhydrazin hat, akkor egy hydrazon képződik:



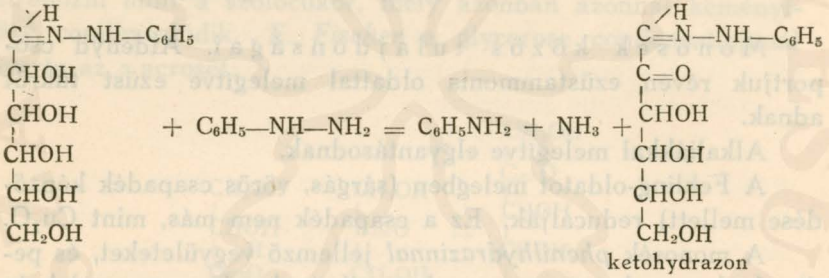
A hydrazonok különböző olvadási ponttal bírnak és ezen tulajdonságuknál fogva a monosék elválasztására és tisztítására

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

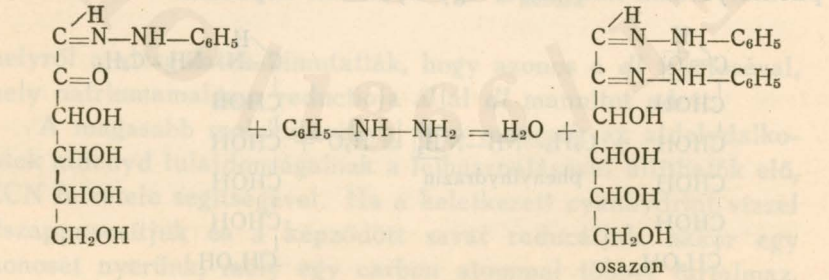
felhasználhatók. Ha a phenilhydrazin vizes oldatban ecetsav jelenlétében feleslegben hat a monoséra, akkor két molekula phenilhydrazin lép reactioba és egy osazon képződik:



A reactio azonban nem egyszerre megy végbe, hanem először egy molekula C_6H_5—NH—NH_2 lép reactioba és mikor ez megtörtént, akkor egy második molekula phenilhydrazin hat a legközelebbi CHOH csoportra és belőle két H atomot választ le, mire aztán ammonia leválása közben egy olyan hydrazon képződik, mely egy CO csoportot tartalmaz:



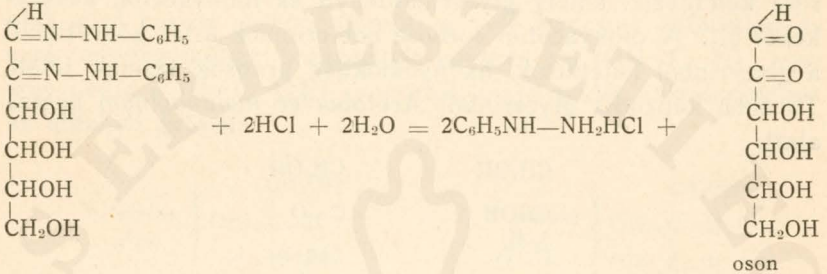
Ezzel a ketonhydrazonnal most még egy harmadik molekula C_6H_5—NH—NH_2 egyesül és ekkor képződik az osazon:



Az osazonok sárgás színű, kristályos vegyületek, melyek vízben nehezen oldódnak, különböző olvadási ponttal bírnak és azért cukrok tisztítására és felismerésére alkalmaztatnak.

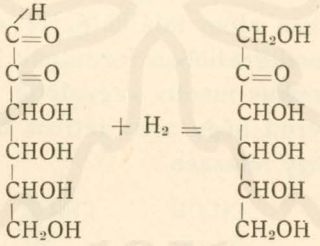
© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Ha hydrazonokat formaleldehyddel főzünk, vagy benzylaldehyddel kezelünk, úgy a monosék regenerálhatók belőlük. Concentrált sósav hatása alatt szintén könnyen leválasztható belőlük a cukor. Az osazonok conc. sósavval hevítve két molekula sósavas phenylhydrazint választanak le és úgynevezett *oson*-okat képeznek. Ezek olyan vegyületek, amelyek úgy az aldehyd, mint a keton csoportot tartalmazzák:



oson

Ha az osonokat zinkporral és ecetsavval kezeljük, úgy az aldehyd csoport reducálódik és ketosék, tehát ketoncukrok keletkeznek belőlük:



Ilymódon tehát aldohexosékből ketohexosék állíthatók elő.

A monosék bromvíz segítségével egybázikus savakká oxydálódnak, erős oxydáló szerekkel pedig kétbázikus savakat adnak. Így pld. a *d* mannose először *d* mannonsavat, azután pedig *d* mannocukorsavat ad.

A monosékra ép úgy, mint a többi szénhydratokra jellemző, hogy ecetsavanhydriddel katalisatorok, mint pld. Na-acetat, zinkchlorid jelenlétében annyi acethylgyököt vesznek fel, ahány szabad OH-gyököt tartalmaznak.

A monosék α naphtollal tömény kénsav, vagy füstölgő sósav jelenlétében phenolokkal, de különösen phloroglucinnal, resorcinnal színes condensatiós termékeket adnak.

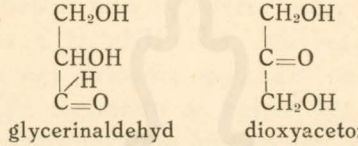
© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Biose ($C_2H_4O_2$).

Glycolaldehyd ($C_2H_4O_2$) képződik formalaldehydből ultraviolett sugarak hatása alatt. Továbbá glycolból, napsugár hatására, uransók jelenlétében.

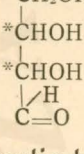
Triosék ($C_3H_6O_3$).

Glycerose. Ha a glycerint salétromsavval oxydáljuk, glycerose keletkezik, amely glycerinaldehyd és dioxyaceton keverékéből áll. A dioxyaceton sorbose bacteriumok által közvetlenül a glycerinből keletkezik, ha nyomokban uransók vannak jelen. Továbbá képződik glycerinből *Acetobacter melanoginum* hatása alatt:

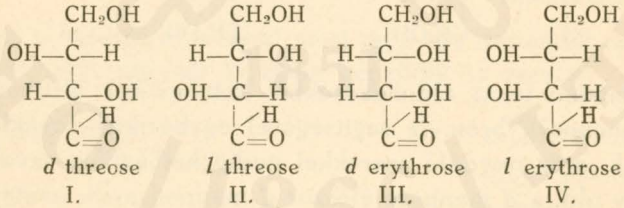


Tetrosék ($C_4H_8O_4$).

A tetrosék négyértékű alkoholok oxydatiojánál képződnek.

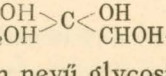


Szerkezetükben két egymástól különböző asymmetrikrus carbon atom található (*) s ezért négy stereoisomer modificatióban fordulnak elő; ezek kettesével két racemikus inactiv vegyületté egyesülnek. Az elmélet szerint négy activ tetrose és két racemikus inactiv tetrose kell, hogy létezzen:



I. és II. épen úgy, mint III. és IV. tükörképek és ezért racemikus inactiv tetrosét képezhetnek egymással. A tetrosék közül mesterséges tetrose

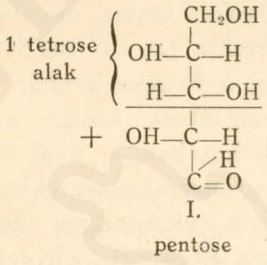
az erythrose, amely *d*, *l* és *dl* alakban ismeretes.

Az apiose  a petrezselyem (Petroselinum s.) apiin nevű glycosidájában fordul elő; tulajdonképen egy elágazó lánccal bíró oxymethyltetrose.

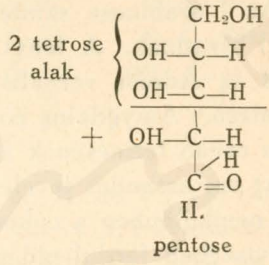
© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Pentosék ($C_5H_{10}O_5$).

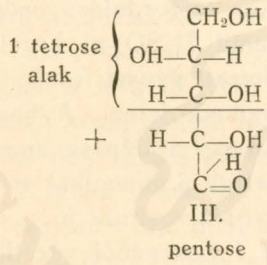
Ötértékű alkoholok oxydatioja útján keletkeznek, három különböző asymmetrikus carbot atomot tartalmaznak, miért is 2^3 stereoisomer alakban fordulnak elő. A nyolc activ vegyület kettesével inactiv racemikus vegyületet képezhet, tehát négy inactiv racemikus pentose létezhet. A stereoisomeriák számát könnyen levezethetjük a tetroséból, ha felírjuk a két tetrose alak első három carbon atomját a vele kapcsolt gyökökkel és ezek mindegyikéhez hozzáadjuk egyszer az (OH—C—H), egyszer pedig a (H—C—OH) csoportot, majd pedig valamennyihez az aldehyd gyököt:



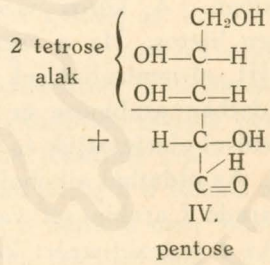
I. pentose



II. pentose



III. pentose

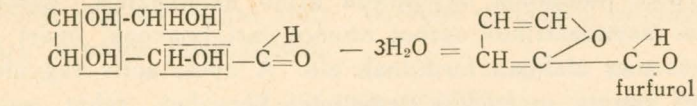


IV. pentose

A fennebbi képletek mindegyikének megfelel egy tükörkép, a stereoisomeriák száma tehát 8. Ezek kettesével képezhetik a racemikus inactiv pentosékat. A nyolc activ pentose mind ismeretes és pedig a *d, l* arabinose, *d, l* xylose, *d, l* lyxose és *d, l* ribose. Ezek közül a növényvilágban különösen a xylose és arabinose fordul elő, ahol az úgynevezett *pentosanokat* képezik. A pentosanok pentosék condensatiós termékei, épen úgy, mint ahogyan a keményítő a szőlőcukor condensatiós terméke. A pentosék az állati testben a sejtmagban előforduló nucleinsav és nucleoproteinek alkotórészét képezik. Kóros elváltozásoknál a pentosékat a vizeletben is kimutatták. A pentosék különös tulajdon-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

sága, hogy nem erjednek és hogy a furfurol reactiót adják, míg sósavval főzve cyclikus aldehyddé, furfurollá alakulnak át:



amely ecetsavas anilinnal vörös színreactiót ad. A pentosék conc. sósavval és orcinnal ibolyaszínű, phloroglucinnal pedig vörös színreactiót adnak.

Az arabinose *d, l* és *dl* alakban ismeretes.

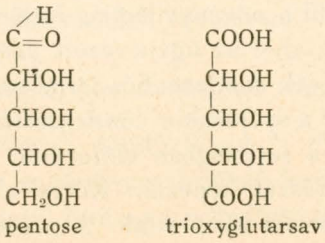
Az *l* arabinose különböző összetett szénhydratok, így az arabanok, glyco- és galactoarabanok, továbbá pentosanok, hemicellulosék és gummik savakkal való főzésénél képződik.

Az *l* arabinose színtelen kristályokat képez, amelyek 160 C°-nál olvadnak. A fényt jobbra forgatja ($\alpha_D = 104{\cdot}5^0$). Előfordul az Adonis vernalis leveleiben, a Prunus avium, Prunus armeniaca, Amygdalus communis magvában, azután a Theobroma cacao termésének a falában és husában, a jávai Camelia (Thea) sp. assamica leveleiben, egyes tengeri moszatokban (Fucus), nemkülönben a cukorrépában és a cukornádban. Nagyobb mennyiségben fordul elő még a Carya Pecan (C. olivaeformis) magjaiban. A kóros vizeletben való előfordulása még nem egészen biztos. Ha a cseresznyegummit H_2SO_4-el kezeljük és $Ca(OH)_2$-al neutralizáljuk és a keletkezett gypset leszűrjük, úgy az oldatban arabinose és hexosék vannak jelen. A hexosékat erjesztővel elerjesztjük és visszamarad az *l* arabinose, amely nem erjed. Az oldatból alkohollal leválasztjuk a gummikat és a visszamaradó *l* arabinosét vacuumban kristályosítjuk ki.

Az *l* indexet azért kapta, mert *l* glycoséból vezethető le.

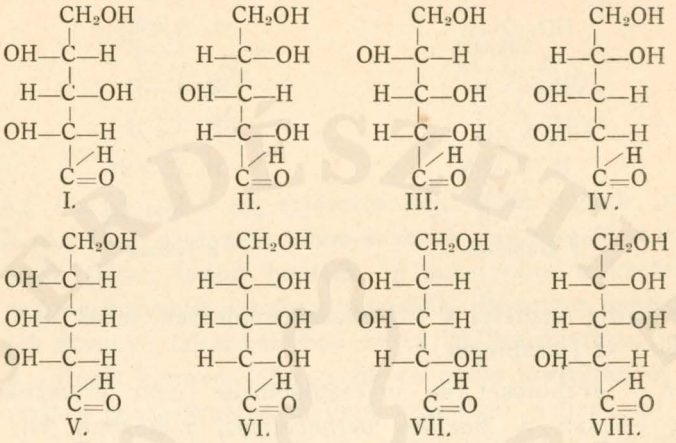
Hogy a nyolc activ stereoisomer képlet közül melyik felel meg az *l* arabinosénak, azt a következő okoskodással határozhatjuk meg.

A nyolc activ pentose oxydatiojánál trioxyglutarsavak képződnek:



© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Azonban ismeretes előttünk, hoyy a természetben előforduló *l, d* ribose és *l, d* xylose inactiv trioxyglutarsavakat adnak és ebből megtudhatjuk, hogy a nyolc képlet közül melyik adhat inactiv trioxyglutarsavat:

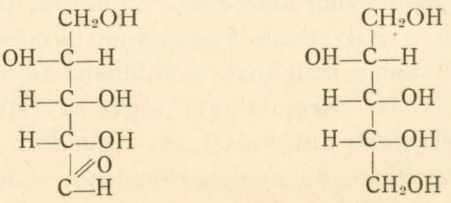


Inactiv trioxyglutarsavat csak az I., II. és V., VI. képletek adhatnak, tehát ezek lehetnek a *d, l* ribose és *d, l* xylose képletei.

A *lyxose* és *arabinose* tehát csak III., IV., VII. és VIII. structurával bírhatnak. Az I., II. a *d, l* xylose, az V., VI. pedig a *d, l* ribose képleteinek felelnek meg. A lyxose és arabinose tehát csak a III., IV., VII., VIII. képleteknek felelhetnek meg. Hogy ezek közül melyik felel meg a lyxosénak, melyik pedig az arabinosé nak, arra a következő módon jöhetünk reá:

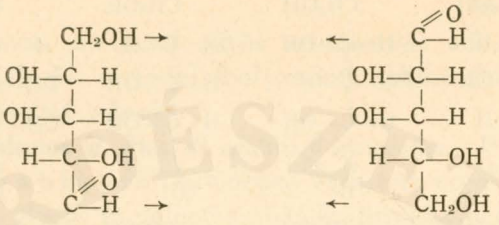
A *d* xylose I.-nek felel meg, miután pedig a *d* lyxose ugyanazt az osasont adja, mint a *d* xylose, a képlete nem lehet más, mint III. és így IV. csak az *l* lyxosénak felelhet meg. Így tehát az arabinose képletei nem lehetnek más, csak VII. és VIII.

Hogy VII. és VIII. valóban az arabinose képlete, még a következő módon igazoljuk: A *d* arabinose reductiojánál *d* arabit képződik, vagyis ugyanaz az alkohol, amely a *d* lyxoséból keletkezik:



© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Ha pedig két aldehydcukor reductiojánál ugyanaz az alkohol képződik, akkor bennük az elsődleges alkohol csoport kölcsönösen ki van cserélve az aldehyd csoporttal, tehát a *d* arabinose képlete nem lehet más, mint:



d arabinose *d* lyxose

Ez pedig megfelel a VII. számú képletnek, tehát VIII. nem más, mint az *l* arabinose.

Az *l* arabinosét az erjesztőgombák nem erjesztik, ellenben erjeszti a *Bacillus aethaceticus*, miközben H, CO_2, C_2H_5OH, CH_3—COOH, borostyánkősav és H—COOH képződik. Hasonlóan bontja a *Bacillus orthobutyricus*. Igen jó szerves tápanyag az *Aspergillus niger* számára. Az állati szervezet a táplálléknak felvett arabinose egy részét a vizeletben választja ki.

A *d* arabinose 159—160 C°-nál olvad, balra forgat. A barbaloin glycosidában és a szárított cukorrépaszeletekben calcium vegyület alakjában fordul elő.

A *dl* arabinose a pentozuria nevű kóros állapotnál a vizeletben fordul elő. Osazonja 169—170 C°-on olvad. Erjesztősejtek nem támadják.

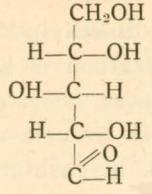
A xylose *l*, *d* és *dl* alakban fordul elő.

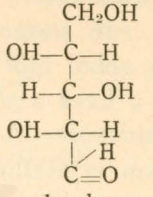
Az *l* xylose színtelen tűket képez, amelyek 141—160 C°-nál olvadnak. Forgató képessége változik a concentrationval.

Többek között előfordul a lúcfenyő sulfit lúgjában, a búza és a zab szalmájában, a bükkfában, a cseresznyefában és a jegenyefenyő fájában xylan alakjában. Előfordul továbbá a Scirpus lacustrisben, a Polygonum Fagopyrum terméseinek héjában, a Linum usitatissimum magjának nyákjában, de más magvak és termések héjában is. Megtalálható végül az erjesztősejtekben, a *Bacillus tuberculosis* (tüdővész) és a *Bacillus diphtheriae* (a difteria) bacillusokban, de nucleoproteideket is képez és pedig a pankreasban, a paizsmirigyben és az agyvelőben.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

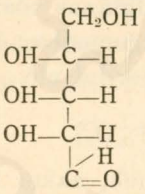
Előállítható fagummiból, szalmából, ha ezeket híg kénsavval főzzük. Oxydálva inactiv trioxyglutarsavat ad. Összetétele:

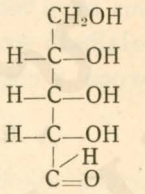

l xylose


d xylose

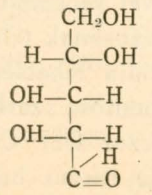
Az *l* xylosét az erjesztősejtek tápanyagnak használhatják. Az állati szervezet többé-kevésbé megemészti. A typhusbacillusok (Bact. typhi) bontják, a paratyphus *a* bacteriumok nem, a *b* bacteriumok azonban támadják. Bizonyos bacteriumok, amelyek savanyú takarmányban és az istállótrágyában tenyésznek, a xylosét könnyen elerjesztik és pedig korlátlan és korlátolt oxygen hozzájárulása mellett, miközben ecetsav, *dl* tejsav, CO_2 és kevés alkohol képződik. Az *l* xylosét a *Lactobacillus pentoaceticus*, továbbá a *Bacillus intermedius* és a *Bact. mannitopoeum* szétbontja, erjeszti, a *Bacillus lactis aerogenes* pedig CO_2-t, H-t és C_2H_5OH-t képez belőle.

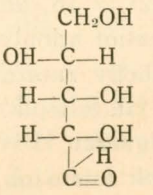
A ribose *d* alakja a nucleinsavak és nucleoproteidekben fordul elő. Oxydálva szintén inactiv trioxyglutarsavat ad és azért összetétele nem lehet más, mint:


d ribose


l ribose

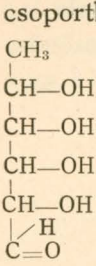
A lyxose a galactoséból vezethető le. Előfordul kóros vizeletben:


l lyxose


d lyxose

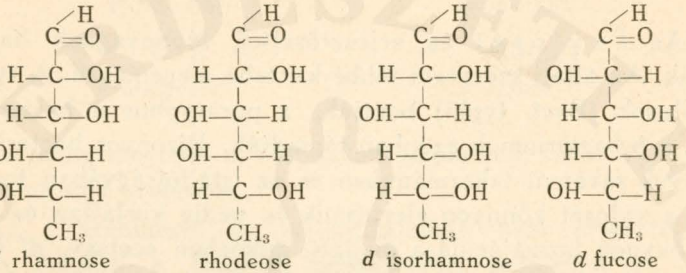
© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A methylpentosék. Ha egy pentosében a CH_2OH csoportba egy methylgyököt helyettesítünk, nyerjük a methylpentosékat.



16 stereoisomer aldehydmethylpentose létezhet és ebből ötöt már a természetben is kimutattak.

Ezek a *rhamnose, rhodeose, isorhamnose, fucose, chinovose.* A methylpentosék az erjesztősejtek által nem erjeszthetők. Igen sok glycosidában fordulnak elő:



l rhamnose — rhodeose — *d* isorhamnose — *d* fucose

l **rhamnose** (isodulcit). Előfordul quercitrin, rutin, rhamnetin, frangulin, fisetin, strofantin stb. glycosidákban.

Rhodeose (*l* fucose). Előfordul a Convolvulaceák glycosidjaiban, így a convolvulinban és a jalapinban.

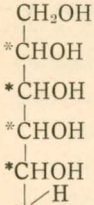
Isorhamnose *(d, l).* Szintén a convolvulin glycosidában fordul elő.

d **Fucose.** Balra forgató methylpentose, amely a tengeri Fucus vesiculosus nevű barna moszat sejtfalának főalkotórészét alkotja. Megtalálható továbbá a tragantgummiban is.

A chinovose a chinafa kérgében fordul elő.

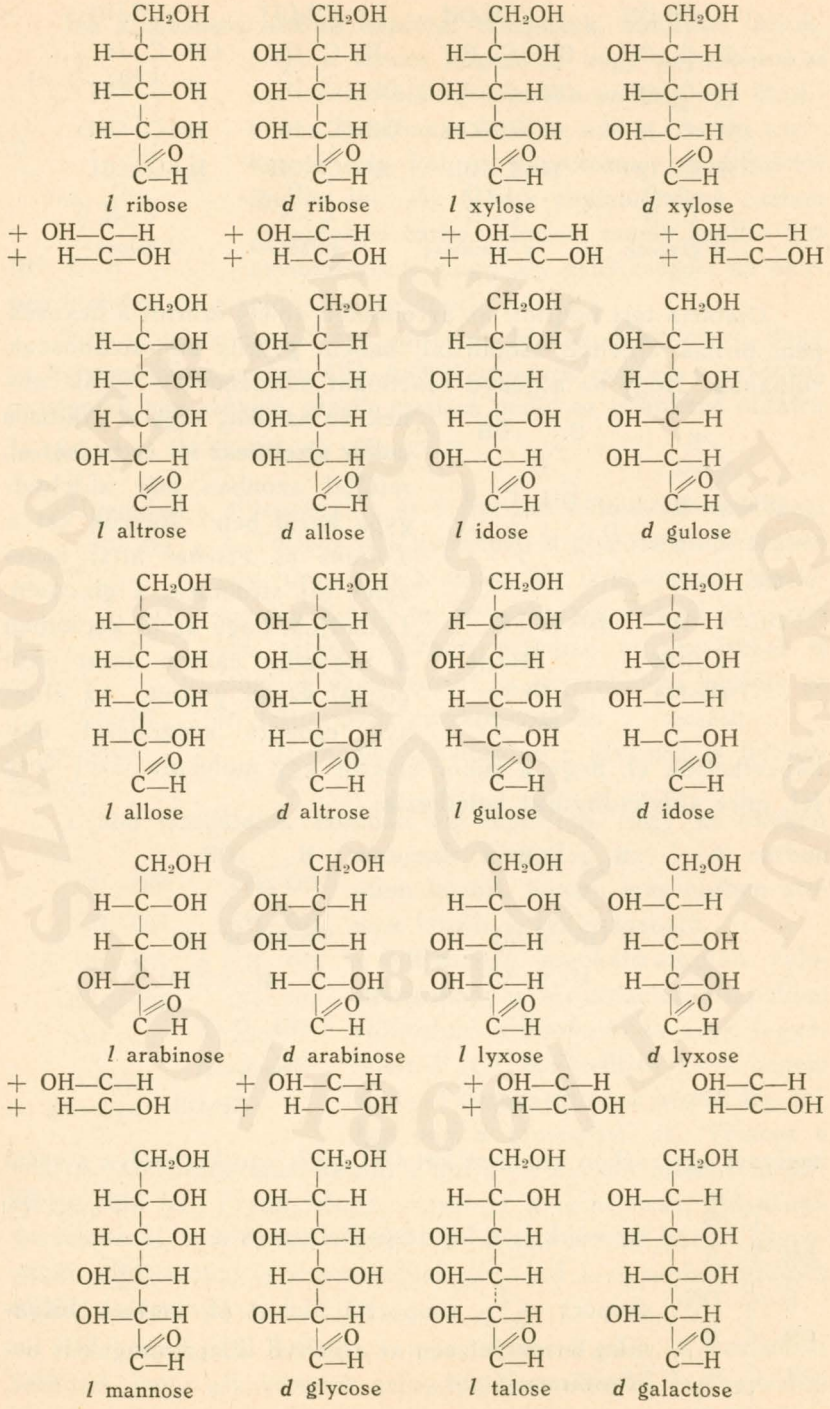
A hexosék ($C_6H_{12}O_6$).

Ha hatértékű alkoholokat oxydálunk, akkor aldo- és ketohexosékat nyerünk. Egy ilyen aldohexose szerkezetét tünteti fel a mellékelt képlet. Tehát négy különböző asymmetrikus carbon atomot (*C) tartalmaz, a stereoisomeriák száma így $2^4 = 16$, amelyek kettesével racemikus inactiv modificatiót adhatnak. Az aldohexosénak tehát 16 activ és 8 inactiv racemikus modificatiója lehetséges.

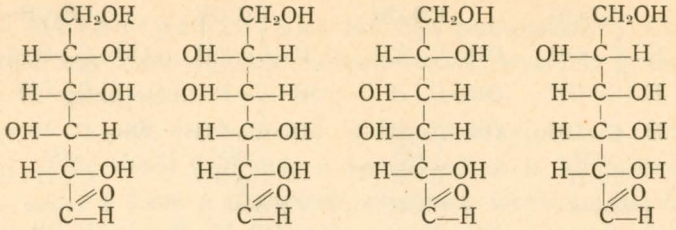


Ha felírjuk a nyolc activ pentose szerkezeti képletét és egyszer H—C—OH, másodszor OH—C—H csoportot adunk hozzájuk, megkapjuk az összes hexosék szerkezeti képletét. A 16 activ alakból már 14-et sikerült is előállítani.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

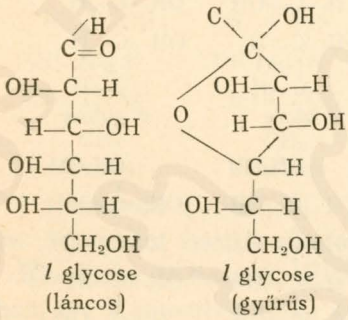


© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

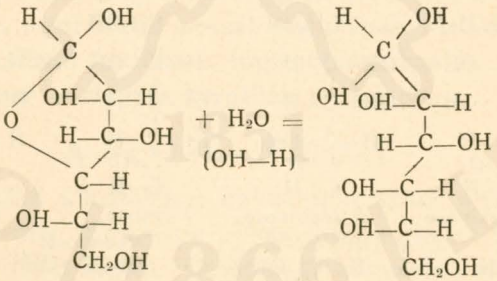


l glycose *d* mannose *l* galactose *d* talose

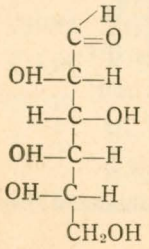
Újabban tért hódított az az elmélet, amely szerint a hexosék nem bírnak aldehyd csoporttal, hanem gyűrűs kapcsoládósúak volnának. Hogy az aldehyd reactiókat mindamellett adják, ennek az az oka, hogy a cyklusos cukor vizet vesz fel és bocsát el, miáltal azonban már aldehydgyök kerül bele. Nézzük ezt a *Tollens* és *Fischer* által bevezetet túj structurát a glycosén. Láthatjuk, hogy az új képletben a negyedik carbon atom oxygennel képez gyűrűt. Az aldehyd csoport képződését úgy képzelhetjük el, hogy a cukor először egy molekula vizet vesz fel, mire aldehydhydrat keletkezik:



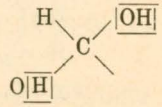
l glycose (láncos) *l* glycose (gyűrűs)



melynél egy carbon atomhoz két OH gyök van kapcsolva s ezért



víz válik le a kérdéses helyen és a



csoport csoporttá alakul át, aminek folyamán természetesen az aldehyd tulajdonságok is bekövetkeznek.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Ha a cyklusos hexose képletét vizsgáljuk, mindjárt látjuk, hogy a láncos kapcsolás négy asymmetrikus carbon atomjával szemben ez még egy ötödiket is tartalmaz, tehát a cukor ilyetén szerkezete még két új stereoisomer modificatiót tételez fel. Az ötödik asymmetrikus carbon az aldehyd carbon atomja, amely azáltal lett asymmetrikus, hogy egy értékűséggel az oxygen atomhoz kapcsolódik s így gyűrűt képez.

Ezt az új isomeriát úgy juttatjuk képben kifejezésre, hogy az asymmetrikus carbon OH gyökét az egyik esetben a cyklusos oxygennel egy oldalra, másik esetben pedig az ellenkező oldalra tesszük át: H—C—OH és OH—C—H

Ilymódon a glycosénál α és β glycosét különböztetünk meg. A *Tollens*-féle képletben a glycose molekulában egy *furan* gyűrű alakul ki, ilyenformán *furoid-oxygen* hídról és *butylenoxyd* alakról is lehet szó. Ilyen alakban azonban a pentosékat is írhatjuk ezek szerint és az arabinose képlete az itt feltüntetett szerkezettel bír

arabinose

Irvin munkái alapján γ glycosét is feltételeznek.

Újabb vizsgálatok azonban azt mutatják, hogy az oxygen nemcsak kizárólag az 1—4 carbon atom között, hanem más carbon atomok között is feltételezhető.

galactose xylose

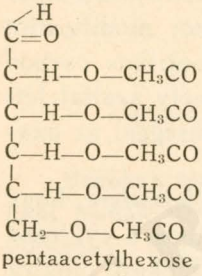
Haworth munkái alapján valószínű, hogy a természetes állapotban előforduló aldozéknál és azok vegyületeinél az O-hid nem az 1—4, hanem az 1—5 carbon atomok között lép fel. Így van a glycosénál is. Viszont a cukrok labil leszármazottainál a hid 1—4 carbon atomok között tételezhető fel. *Freudenberg* szerint az arabinosénál, xylosénál, galactosénál, fructosénál a hid 1—5 carbon atomok között, glycosénál, mannosénál és rhamnosénál az O-hid 1—4 carbon atomok között valószínű.

A hexosék közös tulajdonságai. A hexosékat jellemzi, hogy sok közülük erjeszthető, azonkívül híg savakkal

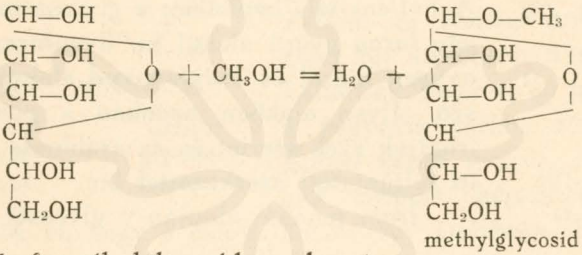
© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

főzve laevulinsav ($CH_3CO—CH_2—CH_2COOH$) és humuszanyagok képződnek belőlük.

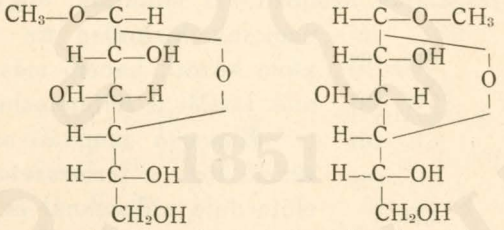
A hexoséknak öt hydroxylgyököt kell tartalmazniok, mert ha natriumacetattal és ecetsavanhydriddel főzzük őket, öt acetylgyököt vesznek fel és egy pentaacetylhexose képződik.


pentaacetylhexose

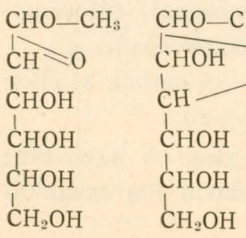
Mivel a hexosék OH gyökökkel bírnak, alkoholokkal aethereket adnak. Ezek az aetherek *glycosidok* név alatt ismeretesek. *E. Fischer* methylalkoholból és glycoséból a methylglycosidokat állította elő. Ezek a methylglycosidok vagy α, vagy β glycosidok, aszerint hogy α, vagy β glycoséból származnak. Előállíthatók, ha glycosét hosszabb ideig 0·5% HCl-t tartalmazó száraz CH_3OH-al 100 C°-nál hevítjük:


methylglycosid

Az α és β methylglycosid szerkezete:


α methylglycosid β methylglycosid

Az α glycosidok a β glycosidoktól biológiailag is különböznek, mert míg az α glycosidokat a sörerjesztőből készült maltase enzym componenseire (alkoholra és cukorra) bontja, addig a β glycosidok sörerjesztő enzymre nem reagálnak; ezekre csak a keserű és az édes mandulában előforduló emulsinnak van hatása. Az α és β glycosidon kívül *E. Fischer* szerint még egy γ glycosid is létezik, amely akkor képződik, ha glycosét hideg methylalkoholos sósavval kezeljük. Főzés-



© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

sel ez a glycosid α és β glycosiddá alakul át. Igen érzékeny savakkal szemben és componenseire bomlik, reducálja az alkalikus permanganat oldatot. Nagyon valószínű, hogy az O-hid ennél a vegyületnél nem az 1—4 carbon atomok között, hanem vagy az 1—2, vagy az 1—3 carbon atomok között lép fel.

A γ cukrok még igen nagy vita tárgyát képezik. A γ glycosénál az O-hid 1—6 carbonatomok között tételezhető fel. Miután a glycosidok olyan könnyen képződnek és bomlanak, azért nem tekinthetjük őket valódi aethereknek; ezek a cukrok fél acetaljainak tekinthetők. A glycosidok a növényi világban nagyon el vannak terjedve, ezekben a methylgyököt más gyökök helyettesítik. (Lásd a glycosidák fejezetét.)

A hexosék a következő közös reactiokat adják:

Reducálják a *Fehling*-féle oldatot.

NaOH és $CuSO_4$ oldattal hevítve vörös Cu_2O-t választanak le.

Bázisos bismutnitrattal főzve K-, Na-tartarat és NaOH jelenlétében fémes bismuthot választanak le.

A hexosék *d* vagy *l* elnevezésüket nem aszerint kapják, amint a fényt jobbra vagy balra forgatják, hanem aszerint, hogy a *d* vagy *l* glycoséból vezethetők-e le.

Hexosék előállítása. A hexosék, amelyek mesterséges előállítása a chemiának egyik legnagyobb vívmánya, előállíthatók következőképen:

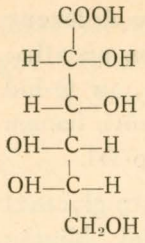
Alacsonyabb molekulasúlyú aldehyd alkoholok condensatiója által.

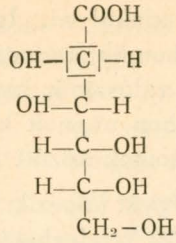
Alacsonyabb molekulasúlyú cukrokból a cyanhydrin synthezis alkalmazásával.

Más stereoisomer hexosékből intramolekuláris változás segítségével.

Condensatióval sikerült *E. Fischernek* a glycose előállítása. A glycerin oxydatiojánál *glycerose* jön létre, amely lúgok hatása alatt condensalódik és α acrose keletkezik belőle, mely azonos a *dl* fructoséval. *E. Fischer* a *dl* fructosét natriumamalgammal reducálta, miáltal *dl* mannitot nyert, ennek oxydatiója által *dl* mannose képződött, amely további oxydatióval *dl* mannonsavat adott. A *dl* mannonsavból *E. Fischer* strichnin segítségével el-

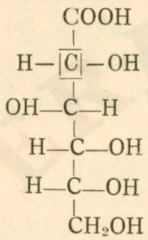
© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

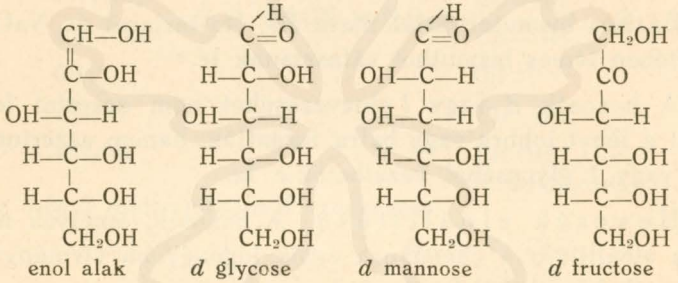

l mannonsav


d mannonsav

választotta a *d* és *l* mannonsavat.

A *d* mannonsav pyridinnel és vízzel hevítve intramolekuláris változást szenved, mert a [C] atomnál forgatás áll be és a *d* mannonsav átalakul *d* glyconsavvá. Ezt *E. Fischer* natriumamalgammal reducálta és *d* glycosét kapott. A hexosék intramolekuláris változást szenvedhetnek és egymásba alakulnak át. Na-acetat, vagy alkálik hatása alatt pld. fructose, glycose és mannose egymásba alakulhatnak át. Ez *Wohl* szerint azért lehetséges, mert mind a három cukor egy telítetlen *enol* alakba juthat, amelyből azután mind a három cukor egyformán keletkezhetik:

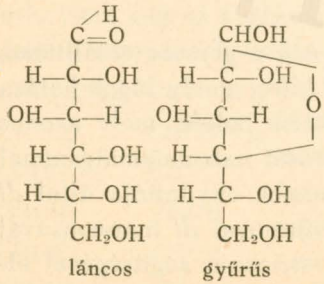

d glyconsav


enol alak — *d* glycose — *d* mannose — *d* fructose

Előbb az aldohexosékat, azután a ketohexosékat tárgyaljuk részletesebben.

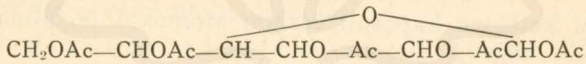
Aldohexosék. Jellemzőjük a $\overset{H}{\diagup}C=O$ gyök (aldehydgyök). A glycosét, galactosét, mannosét és idosét fogjuk közülök tárgyalni.

Glycose (szőlőcukor) *d, l, dl.* A *d* glycose egy molekula vízzel kristályosodik, a kristályok 86 C°-nál olvadnak, ha azonban *d* glycosét absolut methylalkoholból kristályosítják ki, a kristályok vízmentesek. A *d* glycose oldata a fényt jobbra forgatja. Hidegen készített friss glycose oldata $\alpha_D = 109{\cdot}6^0$ forgatást mutat. Ez a szög azonban mind kisebb lesz, míg végre $\alpha_D = 52{\cdot}3^0$-ban állapodik meg. Ezt a jelenséget mutarotatiónak nevezték el és avval


láncos — gyűrűs

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

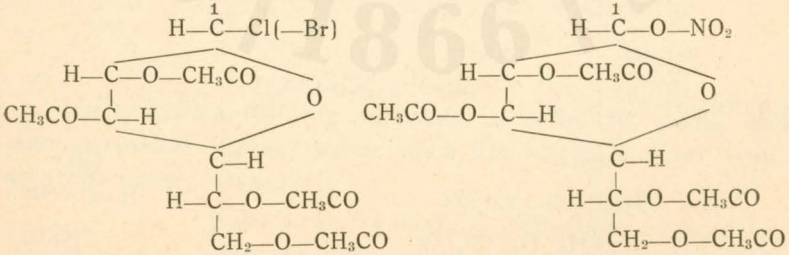
magyarázzák, hogy a glycose a már előbb említett két stereoisomer α és β modificatioban fordul elő. A tiszta α modificationál $\alpha_D = 109{\cdot}6^0$, míg a β modificationál $\alpha_D = 20{\cdot}5^0$. A friss oldatban valószínűleg csak az α modificatio van jelen, α_D tehát $109{\cdot}6^0$, az α modificatio azonban kezd átalakulni β modificatiová, amely sokkal kisebb forgatási szöggel bír, az α_D tehát azért kezd apadni, míg végre α és β között egyensúly áll be, amelynél $\alpha_D = 52{\cdot}5^0$ állandó marad. Hogy a glycose valóban az α és β stereoisomer modificatioban fordulhat elő, azt a glycose különböző vegyületeinek vizsgálatainál figyelhetjük meg. A glycose methylalkohollal egy α és β mehylglycosidot ad. Az α glycosid 166 C^0-on olvad, forgása pedig α_D^{20} vízben $+ 157{\cdot}5^0$ ha $c = 8$, míg a β glycosid 108—110 C^0-on olvad és forgása $\alpha_D^{20} = - 31{\cdot}85$, ha $c = 8$.*) Van a glycosidnak még egy γ modificatioja is, de ez csak leszármazottakban fordul elő. A glycose és a többi monosaccharid, miután alkoholok, savakkal estereket képeznek. Ha pld. a glycosét víztelenített Na-acetat jelenlétében ecetsavanhydriddel kezeljük, akkor erős reactio közben öt ecetsavgyök lép be a glycoséba és β pentaacethylglycose ($Ac = CH_3CO$) keletkezik**):



amely úgy képződik, ha natriumacetat helyett egy csöpp conc. kénsavat alkalmazunk. Viszont ha az acetálást $ZnCl_2$ jelenlétében végezzük, akkor α pentaacethylglycose keletkezik.

A cukoracetatok alkaliák által könnyen elszappanosíthatók, amely esetben cukorra és ecetsavra bomlanak.

A pentaacethylglycoséra jellemző, hogy vízmentes halogensavak és salétromsav hatása alatt az az ecetsavgyök, amely az aldehyd carbon atomhoz kapcsolódik, halogennel, vagy pedig az NO_2 csoporttal cserélődik ki. Ilymódon keletkezik az acetochlor-, acetobrom- és acetonitroglycose:



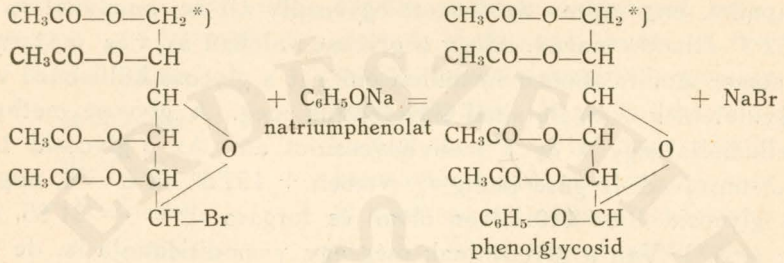
βacetochlorglycose (β acetobromglycose) β acetonitroglycose

*) αD jelenti a forgatási szöget sárga natriumfény esetén. c jelenti, hogy 100 gramm vízben hány gramm cukor van feloldva.

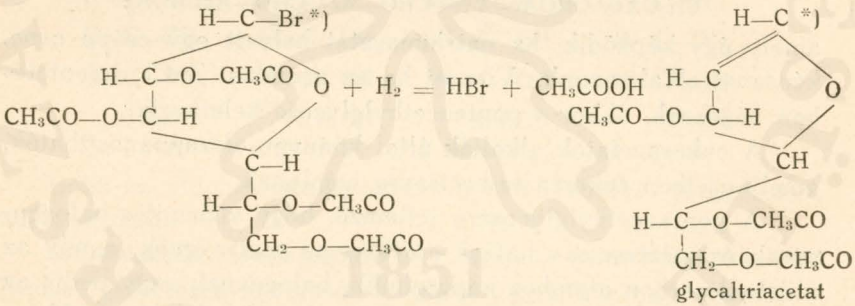
**) Helykímélés szempontjából az egyes C atomokat vízszintesen is írhatjuk egymás mellé. A feltüntetett vízszintes kötések ez esetben természetesen a két szomszédos csoport C atomjait kötik.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

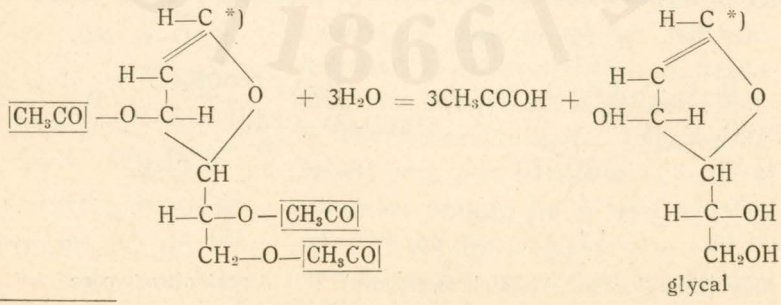
A halogenek és a NO_2 csoport könnyen kicserélhetők bennük. Érdekes, hogy ezek a halogen és nitro leszármazottak eddig csak β modificatioban ismeretesek. Ha az acetobromglycosét ezüstcarbonat jelenlétében alkohollal kezeljük, akkor az acetobromglycose igen könnyen átalakul acetált alkylglycosiddá, natriumphenolattal pedig phenolglycosidot képez:



Ha már most alkalikus elszappanosítással eltávolítjuk az ecetsavgyököket, a phenolglycosidot nyerjük. Ezzel az eljárással valóban sikerült is igen sok, a természetben előforduló glycosidot előállítani. Az acetobromglycoséből *E. Fischer* zinkkel és ecetsavval eszközölt reductio útján a *glycalt* állította elő. Ez a vegyület kettősen kapcsolt carbon atomokat tartalmaz:



A glycaltriacetat elszappanosításánál keletkezik a glycal:

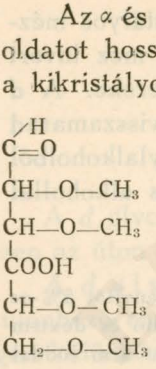


*) *Haworth* szerint az O-hid 1—5 carbon atomok között van.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A glycal mint telítetlen vegyület azonnal reagál és két atom bromot vesz fel. Reagál továbbá az osasonnal is, osonidet képezvén vele.

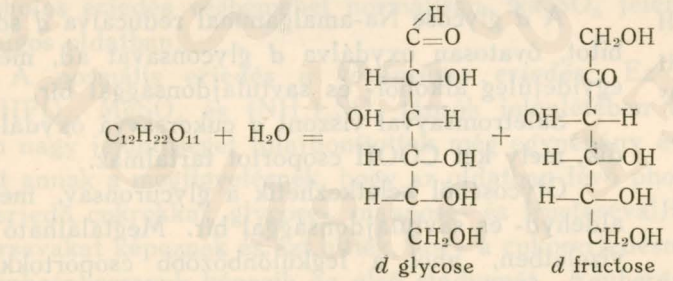
Az α és β glycose modificatio úgy állítható elő, hogy a conc. oldatot hosszabb ideig normális hőmérsékleten tartjuk. Ekkor a kikristályosításnál csak α glycose válik le. A β modificatio pedig akkor válik le, ha a telített oldatot 98 C° felett hosszabb állás után kristályosítjuk ki.



Ha a glycoséban és a többi monosaccharidban a nem glycosidos hydroxylben methylgyököket helyettesítünk, akkor valódi aethereket kapunk és ezek a methylleszármazottak úgy a monosaccharidoknál, mint a polysaccharidoknál igen megkönnyítették a cukrok structurájának felderítését. A methylezést annak előtte methyljodid és ezüstoxyd segítségével végezték, ma azonban a methylgyökök bevezetését dimethylsulfat és NaOH segítségével végzik.

A pentamethylglycose szintén lehet α és β és öt methylgyököt tartalmaz. Ha híg savakkal leválasztjuk a glycosidos methylt, akkor nyerjük a tetramethylglycosét.

A *d* glycose előállítása. *E. Fischer* állította elő elsőként mesterségesen. Nagyban úgy állíthatjuk elő, hogy a nádcukrot higított savakkal főzzük, vagy az *invertase enzym* hatásának tesszük ki, miáltal a nádcukor egy molekula vizet vesz föl s azzal egy molekula *d* glycoséra és egy molekula *d* fructoséra bomlik:



Ha a keményítőt híg savakkal, a cellulosét pedig erősen conc. savakkal főzzük, akkor ezen két vegyület vizet vesz fel és szőlőcukorrá alakul át:

$$(C_6H_{10}O_5)\,x + x\,(H_2O) = (C_6H_{12}O_6)\,x$$

Ha a keményítőt a csirázott árpában előforduló *diastaséval* hozzuk össze, akkor a keményítő szintén hydrolysist szenved és

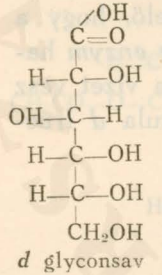
© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

dextrin, továbbá egy disaccharid — névleg a maltose — képződik belőle, mely a *maltase* enzym hatása alatt szintén szőlőcukrot ad.

Kisebb mennyiségben előállítható a glycose kristályos méznek methylalkohollal történő extrahálása útján. A méz invert cukorból áll, ez pedig *d* glycose és *d* fructose keveréke. A *d* fructose methylalkoholban könnyen oldódik és ezért visszamarad a *d* glycose. A visszamaradt *d* glycosét forró methylalkoholból kristályos por alakjában választjuk ki és 90%-os alkohollal tisztítjuk.

Gyárilag a *d* szőlőcukor úgy készül, hogy a burgonyakeményítőt 5%-os kénsavval nyomás mellett addig főzik, míg az összes keményítő és dextrin át nem alakul cukorrá. Ez úgy állapítható meg, hogy az oldat sem jóddal nem szineződik, sem pedig absolut alkohollal csapadék nem keletkezik. A főzés után a kénsavat $CaCO_3$ segítségével közömbösítik és a keletkezett $CaSO_4$-t leszűrik. A leszűrt oldatot vacuumban besűrítik és 18 C°-ra hűtik le. Most kristályos glycosét adnak hozzá, újból felmelegítik az oldatot és újból 18 C°-ra lehűtik. Néhány nap után a kivált kristályokról a nem kristályosítható anyalúgot centrifugálással távolíthatják el.

A *d* glycose hevítésekor elveszti az édes ízét és 200 C° körül átalakul caramellé, amely barna anyag, vízben és alkoholban barna színnel oldódik.

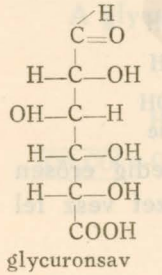


d glyconsav

A *d* glycose phenylhydrazinnal nehezen oldódó sárga tűk alakjában egy phenylosasont alkot, ezek a kristályok 213 C°-nál olvadnak.

A *d* glycose Na-amalgammal reducálva *d* sorbitot, óvatosan oxydálva *d* glyconsavat ad, mely egyidejüleg alkohol- és savtulajdonsággal bír.

Salétromsavval viszont *d* cukorsavvá oxydálódik, mely két COOH csoportot tartalmaz.

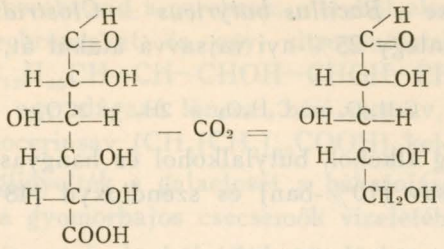


glycuronsav

Glycoséből keletkezhetik a glycuronsav, mely aldehyd- és savtulajdonsággal bír. Megtalálható a vizeletben, ahol a legkülönbözőbb csoportokkal kapcsolódik. Úgy látszik a szervezetben az a szerepe, hogy idegen anyagokat, továbbá oly mérges anyagokat, melyeket a test ki akar küszöbölni, lekössön és a vese útján eltávolítsa azokat.

A *d* glycuronsavra jellemző, hogy rothadásnál CO_2-t veszít és *l* xylose keletkezik belőle:

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.



d glycuronsav — *l* xylose

A *d* glycosét az alacsonyrendű organismusok elerjesztik és ezen az úton különböző termékek keletkeznek belőle.

A *d* glycose erjedési jelenségei. A *d* glycose különböző erjesztősejtek és bacteriumok hatása alatt bomlik és igen különböző bomlási termékeket ad. A *Saccharomyces cerevisiae* és *ellipsoideus* hatása alatt a *d* glycose széndioxydra és alkoholra bomlik, azonkívül az oldatban kevés glycerin is található. A *d* glycosénak ilyen módon való bomlását *alkoholos erjedésnek* nevezzük:

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

Ha tiszta *d* glycosét vízben oldunk és anorganikus tápsók (mint phosphatok és nitratok) hozzáadása után erjesztőt adunk az oldathoz, akkor az erjesztősejtek hirtelen szaporodásnak indulnak és erős pezsgés közben a szőlőcukor — mint említettük — CO_2-re, alkoholra és kevés glycerinre bomlik. Ezt a jelenséget *Neuberg* munkálatai alapján ma már megérthetjük. Az alkoholos erjedés végbemehet normálisan, Na_2SO_3 jelenlétében és lúgos oldatban.

A normális erjedés a *közönséges erjedés*. Ez K_2CO_3, Na_2HPO_4, $MgSO_4$ és $(NH_4)_2SO_4$ tápsók jelenlétében történik. Igen nagy jelentőséget tulajdonítottak még egynéhány évvel ezelőtt annak a megfigyelésnek, hogy az oldatban lévő phosphatok az erjedő cukrokkal, glycose-, mannose- és fructoséval, diphosphorsavakat képeznek és azt hitték, hogy a cukorerjedésnek ezek a diphosphorsavak képezik az első stádiumát. *Neuberg* vizsgálatai azonban igazolják, hogy ezek a vegyületek a cukormolekula szétbomlásánál semmiféle szerepet nem játszanak.

Ha a *d* glycose a *Bacterium acidi lactici* hatása alatt van, akkor tejsav keletkezik és ezt a jelenséget *tejsavas erjedésnek* nevezzük:

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_3H_6O_3$$

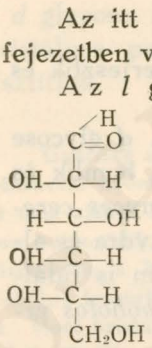
© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A *d* glycose a *Bacillus butyricus* = *Clostridium butyricum* hatása alatt mintegy 25%-nyi vajsavvá alakul át, ez a *vajsavas erjedés:*

$$C_6H_{12}O_6 = C_4H_8O_2 + 2H_2 + 2CO_2$$

Egyidejüleg alkohol, butylalkohol és hangyasav (kis mennyiségben), tejsav (10%-ban) és széndioxyd (48%-ban) is keletkezik.

Az itt érintett erjedési folyamatokra még külön, részletes fejezetben visszatérünk.



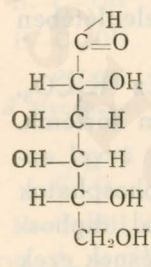
Az *l* glycose apró, kemény kristályokat képez, melyek 141—143 C° között olvadnak. Oldata balra forgat.

Az *l* glycose nem erjed.

A Grindelia robusta nevű növény leveleiben és virágjaiban előforduló cukor úgy látszik *l* glycose. Az állati testben az *l* mannose részben glycosévá változhat át.

A *dl* glycose racemikus inactiv alak; erjesztővel kezelve elveszíti a *d* modificatiót és visszamarad az *l* glycose. Előállítható *dl* glyconsav reductiojával. Phenylhydrazinnal *dl glycosasont* képez, mely 217—218 C°-nál olvad.

A galactose *d, l, dl.* A vízmentes *d* galactose 164 C° körül olvadó tűket képez. Osasonja 186 C°-nál olvad. A *d* galactose oldata szintén mutarotatiót mutat.



A *d* galactose szabad előfordulása a növény- és állatországban alig ismeretes; ellenben előfordul mind a két helyen nagyon gyakran mint polysaccharidok componense (galactanokban, glycosidákban). Alkotórésze a következő, vízben oldható cukroknak (polysaccharidoknak): lactose, raffinose, manninotriose. Mint galacton componens előfordul nagyon sok mag húsában és héjában; így pld. a Strichnos nux vomica és a lucerna (Medicago sativa) termésében, a Fucus-fajokban, a Cicer arietinum termésében, a cacaó (Theobroma cacao) termésében és héjjában, a jávai teában, továbbá a gummi arabicum és az agar-agarban, azután a Cetraria islandica galactonjában és végül néhány növényi glycosidában, így a solaninben, a digitogeninben, a saponinekben stb.

A *d* galactose előfordul továbbá mindezeken felül az úgynevezett *cerebrosidokban*, melyek az agyvelőnek az alkotórészét

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

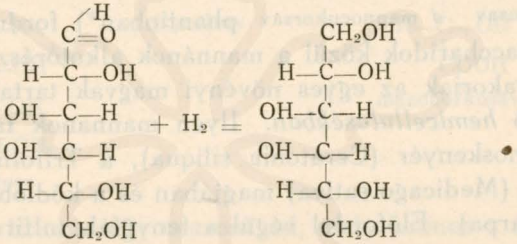
képezik. Ilyen cerebrosid a cerebron, melyből elszappanosítással galactosét, cerebronsavat és egy nitrogentartalmú bázist, a sphingosint ($C_{12}H_{25}CH{=}CH{-}CHOH{-}CHOH{-}CH_2NH_2$) nyerik. A cerebronsav egy elágazó lánccal bíró oxysav, melyből oxydatioval a lignocerinsav ($CH_3(CH_2)_{22}COOH$) keletkezik.

Végül megfigyelték a galactosét a békatojásokat körülvevő nyálkában és a gyomorbajos csecsemők vizeletében is.

A *d* galactose tejcukorból állítható elő híg savak főzésével, miáltal a tejcukor *d* galactoséra és *d* glycoséra bomlik. Az oldatot lepároljuk, mire először a *d* galactose kristályosodik ki. Alkohol hozzáadásával a kikristályosítást elősegíthetjük.

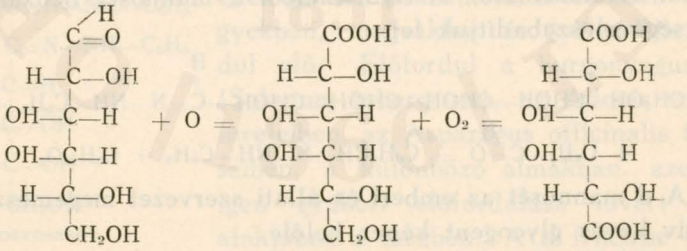
Salétromsavval oxydálva, egy kétbázikus savat, az inactiv nyálkasavat adja és evvel a reactioval mutatják ki a *d* galactosét.

A *d* galactose natriumamalgammal reducálva inactiv dulcitot ad:



inactiv dulcit

Óvatosan oxydálva *d* galactonsavat, erőteljesebb oxydatioval inactiv nyálkasavat képez:



d galactonsav inactiv nyálkasav

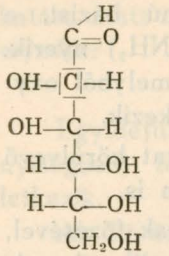
A *d* galactose erjesztővel erjed.

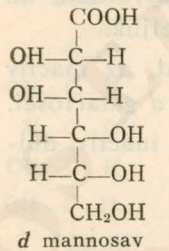
A z *l* g a l a c t o s e kristályokat képez, nem erjed.

A *dl* g a l a c t o s e 140—144 C°-on olvadó kristályokat ad.

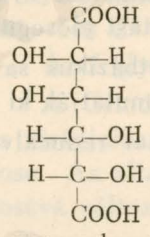
© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Mannose *d, l, dl.* A *d* mannose színtelen kristályokat képez, melyek 132 C°-nál olvadnak. Jobbra forgat, vízben könnyen oldódik, erjeszthető. Híg lúgokkal kezelve intramolekuláris változást szenved, mivel a C atom megfordul és a H és OH helyzete *d* glycose egyidejű képződése mellett kicserélődik. Hydrazonja vízben nehezen oldódik, ellentétben a többi hexose hydrazonjával, melyek könnyen oldódnak. A *d* mannose a *d* glycoséval azonos osasont ad. A *d* mannitot oxydálva, *d* mannose képződik, mely további oxydationál először *d* mannonsavat, azután pedig *d* mannoncukorsavat ad.





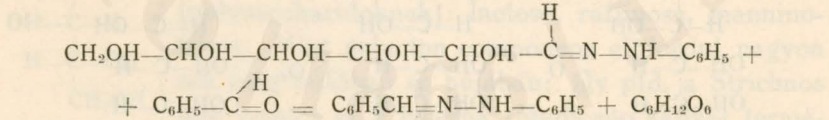
d mannosav



d mannocukorsav

A *d* mannose előfordul szabadon a narancs héjában, továbbá a Corynocarpus laevigata termésében. Glycosid formában a strophantinban*) fordul elő. Ezenfelül a polysaccharidok közül a mannánok alkotórésze. A mannánok igen gyakoriak az egyes növényi magvak tartalék tápanyagául szolgáló *hemicellulosékban.* Ilyen mannanok találhatók pld. a szentjánoskenyér (Ceratonia siliqua), a Trifolium repens és a lucerna (Medicago sativa) magjában és a kődióban (Phytelephas macrocarpa). Előfordul végül a fenyőfák sulfit lúgjában.

Ha a megőrölt kődió héját conc. savakkal főzzük, úgy a polysaccharidok hydrolisist szenvednek és mannose + fructose képződik. A szűrt oldatot ecetsavas phenylhydrasinnal kezelve, leválik a mannosehydrason, mely nehezen oldódik és így a fructosétól elválasztható. A hydrasonból a mannosét benzaldehyd segítségével szabadítjuk fel:



A *d* mannosét az emberi és állati szervezet megemészti, de relativ kevés glycogent képez belőle.

A *dl* mannose nem erjed, reducálva *d, l* sorbitot ad.

Az idose szintén nem erjeszthető.

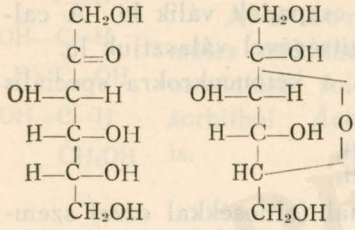
Ketohexosék. Ezek a hexosék a csoport helyett

*) A Strophantus kombe magvából előállított glycosid.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

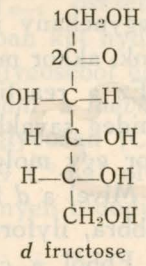
csoportot tartalmaznak. Közülök a fructosét és a sorbosét említjük meg.

A fructose (gyümölcscukor, laevulose) *d, l, dl* alakban fordul elő.

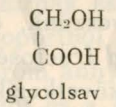


d fructose (láncos) — *d* fructose (gyűrűs)

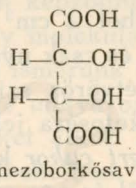
A *d* fructose rhombikus kristályokat képez, melyek 100 C°-on olvadnak, vízben könnyen, hideg alkoholban azonban nagyon nehezen oldódnak. A poláros fényt balra forgatja ($\alpha_D^{20} = -93{\cdot}57$). *d* előjelét azért kapta, mert *d* glycoséből vezethető le. Erős reducáló tulajdonsággal bír; reducálja a réz- és bismutoldatot. Oxydálva glycolsavat és mesoborkősavat képez:



d fructose

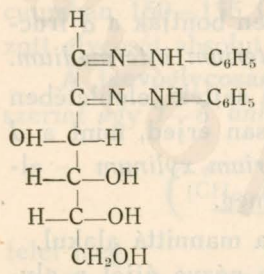


glycolsav



mezoborkősav

Phenylhidrazinnal egy osasont ad, mely azonos a *d* glycose osasonjával. Sterikus strukturája olyan mint a *d* glycoseé, csak a második carbon atomnál a (CHOH) helyett (CO)- csoport van.



glycoseosason

A *d* fructose szabad állapotban nagyon gyakori a növényekben különösen a *d* glycoséval együtt az édes gyümölcsökben, a levelekben és rügyekben, magvakban és gyökerekben fordul elő. Előfordul a burgonyagumóban (Solanum tuberosum), az Adonis vernalis leveleiben, az Asparagus officinalis terméseiben, a különböző almákban, ezenfelül igen gyakori előfordulása invert cukor alakjában a mézben. A *d* fructose képezi továbbá az *inulin* nevű polysaccharidot, amelyből savakkal való főzéssel nyerhető.

Előállítható inulinból, ha azt híg savakkal főzzük, vagy ha a mézet methylalkohollal extraháljuk. Az inulin híg savak hatása alatt vizet vesz fel és *d* fructoséra bomlik. Ha mézből ál-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

lítjuk elő extrahálással a *d* fructosét, akkor a methylalkoholos kivonatot bepároljuk és a visszamaradt anyagot hideg vízben oldjuk, végül $Ca(OH)_2$-t adunk hozzá, mikor is $C_6H_{12}O_6Ca(OH)_2$ *calciumfructosat* képződik. Ez mint csapadék válik ki. A calciumfructosatból a fructosét CO_2 segítségével választjuk le.

A *d* fructoséra és egyáltalában a ketoncukrokra speciális reagens a methylphenylhydrasin:

$$C_6H_5N < \begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix}$$

Ez a vegyület ketonokkal azonnal (aldosékkal ezzel szemben csak hosszabb idő után) osasonokat képez. Úgy látszik, hogy az aldosékat először ketosékká alakítja át és csak azután reagál velük.

A *d* fructosét kimutathatjuk még a *Selivanow*-féle resorcin próbával. Ha tudniillik egyenlő térfogat füstölgő sósav és víz keverékéből 2 cm^3 oldatot veszünk, ehhez egynéhány resorcin kristályt és csak nyomokban *d* fructosét teszünk, akkor melegítés után sötétvörös színreactio következik be. Ez a reactio valamennyi ketoséra jellemző. Ha a nádcukrot hideg savakkal főzzük, *invert cukor* keletkezik. Az invert cukor egy molekula *d* glycoséből és egy molekula *d* fructoséból áll. Mivel a *d* fructose erősebben forgat balra, mint a *d* glycose jobbra, ilyformán az invert cukor végeredményben balra forgat. Ebből a cukorból készül a műméz.

A *d* fructosét elerjeszti a *Bacillus acetoaethylicus*, miáltal aceton képződik. A Bacterium acetoaethylicus 2%-os galactose-oldatból 1% pepton és 2% $Ca(CO)_3$ jelenlétében 4—5% acetont és 22—24% alkoholt képez. Különösen erősen bontják a *d* fructosét a *Bacterium mannitopoeum* és a *Bacterium intermedium*.

A *d* fructose egyébként az élő erjesztő sejtek jelenlétében *(zymase)* s azok hatására épen olyan gyorsan erjed, mint a *d* glycose, azonban a *Bacillus aceti* és a *Bacterium xylinum* — ellentétben a *d* glycoséval — nem támadják meg.

A *d* fructose a *mannit ferment* hatására mannittá alakul.

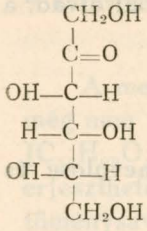
Egyes növények leveleiben mennyiségre nézve éjjel a glycosét is felülhaladja; így a Tropaeolum majus, a Vitis vinifera és a Canna iridiflora leveleiben.

A z *l* f r u c t o s e jobbra forgat.

A *dl* f r u c t o s e azonos az α acroséval, amely a formalin alkalikus condensatiojával nyert formoséban is előfordul.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A sorbose egy ketohexose, mely a galactosével, idosével és glycoséval van összefüggésben, mivel alkaliák hatása alatt ez a négy cukor egymásba alakul át.



A *d* sorbose a Sorbus aucuparia gyümölcs nedvének Sorbose bacteriumok által való oxydálása folytán képződik. De keletkezik *d* sorbitból *Acetobacter melanoginum* hatása alatt is.

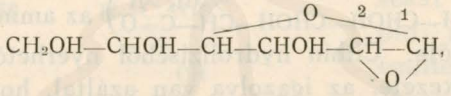
Monosaccharid származékok.

Anhydrocukrok.

Anhydrocukroknak nevezik azokat a cukrokat, amelyek $C_n(H_2O)_{n-1}$ összetétellel bírnak és olymódon képződnek, hogy a cukorban két hydroxylcsoportból leválik egy molekula víz.

A glycoséból eddig három anhydrocukrot ismerünk és pedig a *glycosant*, a *laevoglycosant* és a *Fischer-féle anhydroglycosét*.

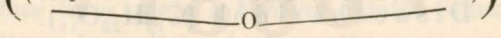
A glycosan ($C_6H_{10}O_5$) színtelen lemezeket alkot, amelyek 108—109 C°-nál olvadnak. Vízben, methylalkoholban, ecetsavban könnyen oldódik. Struktur szerkezete



vagyis 1—2. *anhydroglycose*.

Előállítható glycoséból, ha azt 15 mm. nyomás mellett vacuumban 150—155 C°-nál hevítjük és azután az el nem változott glycosét absolut alkohol által való melegítéssel eltávolítjuk.

A laevoglycosan glycoséból képződik és szerkezete *Pictet* szerint egy *1—6 anhydroglycosénak*

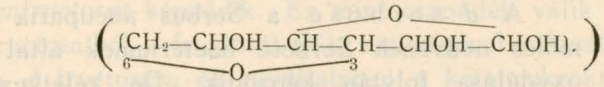


felel meg.

Előállítható, *Pictet* szerint, ha cellulosét vagy keményítőt 12—15 mm. vacuumban destillálunk. Ez esetben 200—300 C° között sűrű sárga olaj képződik, amelyből forrásban lévő aceton vagy kevés víz segítségével fehér kristályalakban nyerhető; a kristályok 179·5 C°-nál olvadnak. Ma már synthetikusan is előállíthatják acetobromglycoséból és trimethylaminból.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A Fischer-féle anhydroglycose acetodibromglycoséből készült synthetikus úton. Kristályos test, mely 117 C°-nál olvad, a szerkezete szerint *3—6 anhydroglycose*



A glycose anhydrocukorjain kívül ismerjük a laevulose és mannose anhydroleszármazottait is.

Desoxycukrok.

Képződnek, ha a monosékban az egyik OH-gyököt hydrogennel helyettesítjük, azonban a helyettesítés egy CHOH-csoportban történik. Ilyen cukor

a digitoxose ($C_6H_{12}O_4$), amely a Digitalis glycosidákban fordul elő. Szerkezete $CH_3—CHOH—CHOH—CHOH—\overset{2}{C}H_2—\overset{1}{C}(\diagup H)=O$, tehát a methylencsoport a második carbon atomnál foglal helyet és ezzel meg van magyarázva, hogy a digitoxose miért nem képezhet osasont.

Aminocukrok.

A glycosamin (chitosamin)

$(CH_2OH—CHOH—CHOH—CHOH—\overset{}{C}H(\diagup NH_2)—\overset{}{C}(\diagup H)=O)$ az aminocukrok jellegzetes képviselője. Cithin hydroliziséből nyerhető. Hogy tényleg ez a szerkezete, az igazolva van azáltal, hogy ugyanolyan osasont képez, mint a glycose vagy mannose. Színtelen kristályok, amelyek 110 C°-nál olvadnak és erős alkálikus tulajdonságokkal bírnak. Egy másik aminocukor

a chondrosamin, amely a kénsavas chondroitin bomlási terméke.

Cukorszerű polysaccharidok.

Disaccharidok ($C_{12}H_{22}O_{11}$).

Képződésüket úgy magyarázhatjuk, hogy két molekula hexose víz kilépése mellett condensálódott:

$$2C_6H_{12}O_6 - H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}$$

A biosék híg savakkal főzve, vagy enzymek hatása alatt vizet vesznek fel és hexose componenseikre bomlanak. A nádcukor pld. *d* fructoséra és *d* glycoséra bomlik; a tejcukor *d*

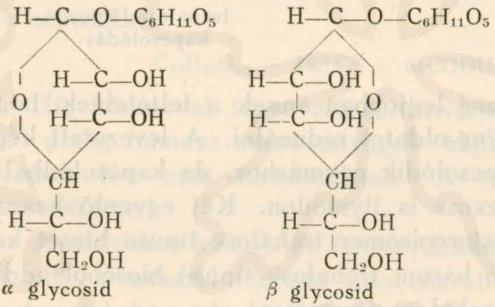
© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

galactoséra és *d* glycoséra; a malátacukor pedig két molekula *d* glycoséra bomlik:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6$$

A mesterséges úton előállított biosék közül a természetben még nem találták meg az *E. Fischer* által felfedezett isomaltosét ($C_{12}H_{22}O_{11}$), mely abban különbözik a maltosétól, hogy nem erjeszthető. A mesterséges disaccharidok monosaccharidokból tömönysavak hatása alatt, vagy pedig enzymek közbejöttével keletkeznek. A disaccharidok közvetlenül nem erjednek.

A disaccharidok struktúrája. Mivel a disaccharidok már híg savakkal főzve conponenseikre bomlanak, önmagától vetődött föl az a nézet, hogy a hexose molekulák egymással nem egy carbon atomon keresztül kapcsolódnak, hanem glycosid módra, tehát oxygenen keresztül kötődnek. Ha a két hexose molekula az aldehydcarbon atomoknál kapcsolódhatik, az aldehyd karakter elvész s így ezek a biosék nem reducálhatják a *Fehling*-oldatot. Ezek a trehalose tipusú biosék. Ilyen pld. a nádcukor. Ha pedig a hexose molekulák úgy kapcsolódnak egymáshoz, hogy egy aldehydgyök szabad, akkor reducáló biosékat kapunk; ilyen pld. a maltose. Az említett kapcsolódásokon kívül a biosék még a térben is eltérően kapcsolódhatnak, mert a két hexosegyök az α vagy β methylglycosid módjára egyesülnek.



A biosékat négy tipusra szokás osztani:

1. *Trehalose* tipus, mely a *Fehling*-oldatot nem reducálja. Ide tartoznak trehalose, isotrehalose, saccharose.

2. *Maltose* tipus, mely a *Fehling*-oldatot reducálja. Ide tartozik a maltose, isomaltose, lactose stb.

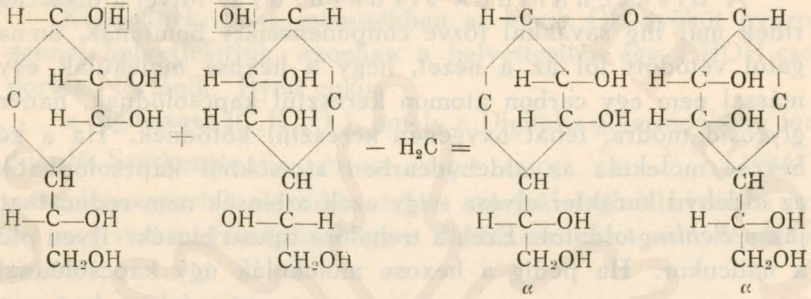
3. *Diamylose* tipus. Ide tartozik a diamylose, mely a keményítőből a Bac. macerans hatására képződik. Ebben két molekula víz kilépése mellett condensálódik a biose. Ide tartozik továbbá a diglycosan is.

4. *Anhydrobiose* tipus. Ebben a tipusban az egyik cukorgyökből egy molekula víz kilépése mellett egy anhydrocukor

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

képződik, mely aztán a másik cukorgyökkel kapcsolódik össze úgy, hogy ebben a tipusban szintén két molekula víz hiányzik, azonban a szerkezet mégis egészen más, mint a diamylose tipusú bioséknál. Ide tartozik a diglycan és a isodiglycan.

Trehalose tipusú biosék. Ezek a *Fehling*-oldatot nem reducálják, tehát szabad aldehydcsoportokat nem tartalmazhatnak és a két hexosecsoport kapcsolódásának a két aldehydgyöknél kell történnie. A kapcsolást ilymódon képzeljük el:



trehalose tipusú kapcsolódás

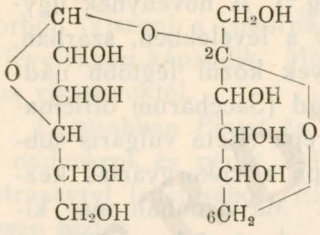
Ez a képlet felel meg legjobban annak a feltételnek, hogy a biose nem képes *Fehling*-oldatot reducálni. A levezetett képletben két α hexose kapcsolódik egymáshoz, de kapcsolódhatik két β és egy α és β hexose is ilymódon. Két egyenlő hexose kapcsolódásánál három stereoisomer trehalose tipusú biosét kapunk. A glycoséból álló három trehalose tipusú bioséból eddig csak a trehalose és isotrehalose ismeretes.

A trehalose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) gombákban fordul elő, alol különösen a spóraképződés előtt halmozódik fel, majd pedig a trehalose enzym hatása alatt glycoséra bomlik, mely reducálódik és mannittá alakul át. Előfordul azonkívül a Claviceps purpurea sclerotiumaiban, a trehala mannában (ami alatt egy előázsiai ormányos bogár gubója értendő), a Sellaginella lepidophyllában és egyes vörös moszatokban (így pld. a Chondrus chrispusban és a Rhodymenia palmatában stb.). Nem reducálja a *Fehling*-oldatot és phenilhydrasinnal sem reagál. Híg savakkal főzve két molekula *d* glycosévá alakul át.

Az isotrehalosét mesterséges úton sikerült előállítani, de forgató képessége más, mint a trehaloséé.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Saccharose (nádcukor) ($C_{12}H_{22}O_{11}$). Híg savakkal főzve *d* fructoséra és *d* glycoséra bomlik és mivel a *Fehling*-oldatot nem reducálja, a cukorgyökök kapcsolódását a trehalose tipus szerint kell feltételezni, azonban a saccharosénál a fructose-gyökben az O-hid nem 2—5 carbon atomok között lép fel, hanem 2—6 között, a nádcukor tehát egy 1—4 glycosida, 2—6 fructosid. Szerkezetét a mellékelt ábra mutatja.



A nádcukor nagy monoclin kristályokat képez, melyek kristályvizet nem tartalmaznak. Ezen kristályok 160 C°-ra hevítve amorph, üveges anyaggá alakulnak át, de hosszabb idő mulva az anyag újból kristályos lesz. 180 C° fölé hevítve elveszti édes ízét, megbarnul és a nádcukor átalakul *caramellé*, melyet likörök és rum festésére használnak. A további hevítésnél a nádcukor likacsos szénné alakul át. Conc. kénsav hatása alatt szintén elszenesedik. A nádcukorból, ha salétromsavval főzzük, cukorsav, hosszabb főzés után pedig oxalsav képződik:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 180\,C^{0} = 6(COOH)_2 + 5H_2O$$

Híg kénsavval főzve először invertálódik a nádcukor, azután pedig humusz szerű anyagok képződnek belőle, melyek azonban N-t nem tartalmaznak. A nádcukor jobbra forgat $= + 66{\cdot}5^{0}$).

A nádcukor különböző fémoxydokkal *saccharat*-okat képez; így pld. a mésszel oldható disaccharatok és nem oldható trisaccharatok képződnek. A saccharatok képződését a cukorgyártásnál gyakorlatilag is kihasználják.

A nádcukor nem reducálja a *Fehling*-oldatot és phenylhydrazinnal sem reagál, ami bizonyíték arra, hogy nincsenek benne szabad aldehyd- vagy ketoncsoportok. Higított savakkal főzve *d* glycoséra és *d* fructoséra bomlik. A bomlás annál gyorsabb, minél erősebb a sav, vagyis minél nagyobb az illető sav dissotiatioja. Ezt a bomlást, amit *invertálás*-nak neveznek, enzymek segítségével is eszközölhetjük. Ilyen enzym az erjesztő sejtjében előforduló *invertase*, mely az erjesztőből — mivel vízben oldódik — könnyen kivonható. A nádcukor nem erjed, de mivel az erjesztő sejtekben invertase van, a zymase mellett, a nádcukor először invertálódik és a keletkező *d* fructose és *d* gly-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

csse erjednek el a zymase által. Ezért van az, hogy a saccharose oldatai erjesztő által mégis alkoholt adnak.

A nádcukor a természetben igen elterjedt, csakhogy ez az elterjedés kizárólag a növényországra van korlátozva; az állatországban még eddig nem figyelték meg.*) A növénynek úgyszólván minden részében előfordul. Így a levelekben, szárban, gyökérben, termésekben stb. A növények közül legtöbb nádcukrot tartalmaz a forró földövi cukornád (Saccharum officinarum) és a mérsékelt égöv alatt a cukorrépa (Beta vulgaris subspecies Rapa F. altissima). A cukorrépa a cukorgyártás kezdetén csak 5% nádcukrot tartalmazott. Ma azonban már kitenyésztették azt a cukorrépát, amelynek cukortartalma a 20%-ot is eléri. A termések közül aránylag nagyobb mennyiségben tartalmazzák a nádcukrot a szelidgesztenye, az érett banán, az ananász, szentjánoskenyér, a murokrépa, a hagymák, alma, őszibarack, sárgabarack és füge s ez kívül a mogyoró és erdeifenyő virágpora. Igen érdekes, hogy az amerikai szőlőfajok gyümölcseiben sikerült kimutatni, míg az európai fajokban a nádcukor hiányzik. Tartalmazzák azonkívül a nádcukrot a zöld zabszalma, a Sorghum-fajok szára, a Carya olivaeformis magja, azután az eperfa (Morus alba és M. nigra) elfásodott termései, az Amarantus retroflexus magjai, de azonkívül még számos különböző növény részei tartalmazzák a nádcukrot.

A nádcukor a növényekben mint tartalék tápanyag szerepel, de mivel a növény legkülönbözőbb részében fordul elő, valószínű, hogy más physiologiai szerepe is van a növényvilágban, ahol átmenetet képez a mono- és polysaccharidok között. A gyümölcsökben azért fordul elő oly feltünő kis mennyiségben, mert a növényi savak és enzymek könnyen invertálják.

A nádcukrot a növény rendszerint a szőlő- és gyümölcscoukorból építi fel. Azonban az újabb vizsgálatok azt mutatják, hogy a keményítőképződés és a nádcukor keletkezése között szintén összefüggés van, amennyiben kölcsönösen átalakulhatnak és úgy látszik, hogy a vízben oldható nádcukor szintén a keményítőnek transitorikussá tételére szolgál. Különösen gyakran képződik a nádcukor a csirázási folyamatoknál, ahol a csira kikelésekor a tartalék tápanyagképen felhalmozott keményítőből keletkezett. A kukorica, a búza és a bab csirázásánál és a burgonyagumó megédesedésénél elfagyás folytán észlelhető. A for-

*) Csak legújabban sikerült a normális vizeletben kimutatni.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

dítottra pedig példa a nádcukor átalakulása keményítővé a burgonya érésénél. A nádcukornak a cukorrépában való keletkezésére vonatkozó ismereteink még hiányosak. Tudniillik a legutolsó vizsgálatok szerint nem keletkezik a répa leveleiben, hasonlóképen bizonytalan a gyökérben való keletkezése invert cukorból. Viszont a cukornádnál teljes biztonsággal tudjuk, hogy a levelekben képződik. Mennyisége függ a talajtól és a klimatikus viszonyoktól.

Legújabban *Pictet* és *Vogel* synthetikus úton állították elő a nádcukrot és pedig 2-3-4-6 tertaacetylglycoséból és 1-3-4-6 tetraacetyl fructoséból. Ez a felfedezés azonban még nem teljesen biztos.

Tiszta nádcukrot előállíthatunk összezúzott répaszeletekből, melyekből a cukrot 30 C°-os vizzel kioldjuk. A folyadékba CaO-ot adunk és felforraljuk, miáltal a fehérjeanyagok lecsapódnak. Ezeket szűrés útján távolítjuk el. Az oldatból, mely $[(C_{12}H_{22}O_{11})3CaO]$-ot tartalmaz, széndioxyd segítségével leszűréssel leválasztjuk a meszet és ezután az oldatot vacuumban sziruppá pároljuk. Ebből a kristályok hideg helyen kiválnak. Gyárilag a nádcukor vagy a cukornádból, vagy a cukorrépából készül.

Cukorkészítés nádcukorból. A cukornádat Louissianában, Floridában és Nyugat-Indiában termelik. A nád szárát darabokra vágják és a nedvét sajtolókban kétszer kisajtolják. Az így kisajtolt nádat forró vízben áztatják és azután kétszer újból sajtolják. A kisajtolt nedvben a fehérjék főzésre összefutnak, miáltal könnyen eltávolíthatóvá válnak. A felforralt oldatot csontszénnel derítik, utána pedig lehűtik, miáltal a cukorkristályok kiválnak. Ilymódon keletkezik a nyers nádcukor, melynek tisztítása külön raffinériákban történik. A nádcukor termelését már a répacukor erősen kiszorította.

Cukorkészítés cukorrépából. Valamikor a cukorrépaszeleteket erős hydraulikus sajtókon préselték és pedig előzetes kiszárítás után. Ennek az volt a hátránya, hogy a cukor a szárításnál invertálódott. A répacukor nedvében a cukron kívül előfordul az oxalsav, a borkősav, azután phosphatok, fehérjék, gummifélék és végül egy trisaccharid: a raffinose. Mindezek a nádcukornak az oldatból való kikristályosítását akadályozzák és azért el kell őket távolítani.

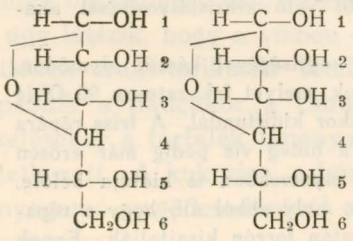
A cukorlé újabban a *diffuziós eljárás* segítségével készül olymódon, hogy a finoman szeletelt répára vizet vezetnek, melyet fokozatosan 90 C°-ig melegítenek, miáltal a sejtek belsejéből a cukor kidiffundál. A friss répára először már felmelegített cukoroldat kerül, a hideg víz pedig már erősen kilúgozott anyagra jön, mely a cukrot még nyomokban is kioldja belőle. Nagyon elterjedt újabban a *forrázási eljárás*, mely abból áll, hogy a répaszeleteket forró cukoroldatban hevítik és azután forrón kisajtolják. Ennek az eljárásnak az az előnye, hogy a cukor nem invertálódik.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Akármelyik eljárással nyerik a répalevet, a további feldolgozásánál CaO-al főzik, mire oldható mészsaccharatok képződnek, egyúttal azonban a főzésnél a fehérjék kicsapódnak és eltávolíthatókká válnak. Most a cukoroldatba CO_2 gázt vezetnek, miáltal szabad saccharose és nagymennyiségű $CaCO_3$ képződik, melyet szürő sajtók segítségével távolítanak el. Az ilymódon megtisztított cukorlevet a hő gazdaságos kihasználásával bepárolják, míg be nem sürüsödik. A conc. oldat most vacuumba kerül, ahol addig párolják, míg nyúlós masszává nem alakul át, mely már nagyon kevés anyalúgot tartalmaz. Az anyalúgot centrifugák segítségével eltávolítják; az így visszamaradt anyag képezi a *nyers cukrot*. Az eltávolított anyalúgot újból felhigítják, azután bepárolják és újból nyers cukor készül belőle. A nyers répacukor különböző tisztátlanságok miatt még nem élvezhető és ezért olymódon raffinálják, hogy kevés CaO-val forró vízben feloldják, vacuumban bepárolják és csontszén alkalmazásával tisztítják. Ezt az anyagot vagy forrón, vagy hidegen kristályosítják és formákba öntik, mely formákból az anyalúgot légszivattyúk segítségével szívják le úgy, hogy csak a szilárd cukor marad a formában. Ezen a cukron most tiszta cukoroldatot szivatnak át légszivattyú segítségével. Az ilymódon elkészített cukor a *süvegcukor*. Ha a cukoroldatot edényekben olymódon kristályosítják, hogy vékony zsinórokat feszítenek ki az edényben, amelyekre a cukorkristályok rárakódnak, úgynevezett *kandiszcukor* keletkezik.

A kristályosításnál visszamaradt szirup a *melasse*, mely sok cukrot tartalmaz, de a benne lévő idegen anyagok a cukor kikristályosítását megakadályozzák. A melasse feldolgozása vagy CaO, vagy SrO segítségével történik. A melasse CaO-val melegítve calciumsaccharatot képez, amellett a $Ca(OH)_2$ kihajtja még az ammoniát is. A calciumsaccharatból alkohol segítségével távolítják el a tisztátlanságokat. Ha a melassét SrO segítségével dolgozzák fel, úgy nehezen oldódó stronciumsaccharat képződik, mely csapadék alakjában kiválik és könnyen leszűrhető. A Ca- vagy Sr-saccharatból a cukrot CO_2 segítségével szabadítják fel. A melasse még olymódon is felszabadítható, hogy pergamentpapiros között diffusiónak vetik alá, miáltal az idegen anyagok a pergamentpapiron át diffundálnak és a pergamenten belül maradt melasse pedig bizonyos idő mulva kikristályosítható.

Maltosecsoportbeli disaccharidok ($C_{12}H_{22}O_{11}$). A maltosecsoportbeli disaccharidokra jellemző, hogy reducálják a *Fehling*-oldatot és phenylhydrazinnal osasont képeznek. Ezért a két hexosegyök kapcsolódása olymódon történik bennük, hogy az egyik aldehydcsoport szabadon marad, ezenfelül azonban a legkülönbözőbb carbon atomoknál történhet kapcsolódás.



Nézzük már most, hogy két glycosegyök mily módon kapcsolódhat egymással az aldehyd tulajdonságok érintetlensége mellett.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A két glycose kapcsolódhat egymással az 1—6, 1—5, 1—3, 1—2 carbon atomok segítségével. Ez a kapcsolódás lehet α vagy β glycosid módjára, az isomeriák száma tehát ilymódon nyolcra szaporodik. E nyolc isomeriából négyet ismerünk és pedig a *maltosét, isomaltosét, gentiobiosét* és a *cellobiosét.*

A glycoséból és galactoséból keletkezett disaccharid a *lactose,* az *isolactose* és a *melibiose.*

A maltose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) két glycose gyökből áll, melyek egymással 1—4 carbon atomoknál kapcsolódnak α glycosid módjára; szerkezete 1—4 glycosidoglycose.

A maltose tiszta állapotban fehér, kemény kristályokat képez, melyek egy molekula kristályvizet tartalmaznak. Vízben könnyen, methylalkoholban és forró alkoholban kevésbé oldódik. Erősen jobbra forgat és tekintélyes mutarotatiót mutat. Reducálja a *Fehling*-oldatot. Egy osasont képez, mely 202—208 C°-nál olvad. Oxydálva *maltobionsavat* ($C_{12}H_{22}O_{12}$) ad, mely híg savak hatása alatt *d* glycosera és *d* glyconsavra bomlik.

A maltose a növényvilágban meglehetősen el van terjedve. Megfigyelték a növényi levelekben, azután a soja babban, a rizsben és általában a csirázó magvakban, rügyekben és hajtásokban. A maltose a növényi életben igen fontos szerepet játszik, mert vándorlás céljából a keményítő ezzé a cukorféleséggé alakul át. A keményítő cukor és szirup jelentékeny mennyiségű maltosét tartalmaznak. Az állatországban szélesebb körű az elterjedése a saccharosénál; így megtalálták a májban, az izomszövetekben, a vékony bélben, a kutyák vérében stb.

Pictet és *Vogel* a maltosét synthetikus úton állították elő és pedig úgy, hogy aequimolekuláris mennyiségű α és β glycosekeveréket vacuumban 160 C°-nál hevítettek; ily kezelésre a keverék megolvad, de aztán hirtelen megszilárdul. Ebben az anyagban egy disaccharid található tetemes mennyiségben. A disaccharidot úgy választották le, hogy vizes oldatból a dextrineket alkohollal lecsapták, a le nem csapódott részt pedig vacuumban bepárolták és azt alkohollal többször kivonatolták. A visszamaradt anyagot acetilálták, az így nyert acetatot absolut alkoholból kikristályosították. A tiszta acetatnak $NaHCO_3$-al való elszappanosításánál egy disaccharid keletkezett, amely a maltoséval volt azonos.

Ha a keményítőt híg savakkal főzzük, akkor előbb maltose keletkezik, mely azután szőlőcukorrá bomlik. Ha a keményítőt 60—65 C°-nál a diastase enzymet magában foglaló árpakivonat-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

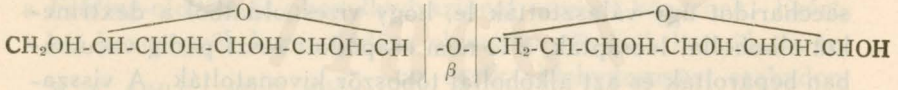
tal kezeljük, akkor rövid időn belül a keményítő maltosévá alakul át. Ha most az oldatot felfőzzük és 90%-os alkoholt adunk hozzá, a maltose kioldódik.

A maltoséra csak a maltase enzym hat és ezért csak olyan erjesztő sejtek erjesztik, melyek maltasét tartalmaznak. A répa és pankreas zymasék elerjesztik. Az erjesztő sejtek dialysált kivonata úgylátszik nem erjeszti. Penész gombák: így a *Mucor racemosus*, a *Penicillium glaucum* stb. alkoholosan elerjesztik, hasonlóképen a tejsavas, vajsavas és oxydatiós erjedésnek is ki van téve. Egyébként a mikroorganismusokat a maltoséra való tekintettel három csoportra osztják, nevezetesen olyan mikroorganismusokra, amelyek a maltosét nem támadják meg, olyanokra, amelyek gázképződés mellett bontják és olyanokra, amelyek gázképződés nélkül bontják szét. Az első csoportba tartozik pld. *Bacterium pyocyaneus* és a *Bacterium faecale alkaligenes*. A második csoportba tartozik a *Bacterium coli*, *Bacterium paratyphi A* és *B*. Végül a harmadik csoportba tartozik a *Bacterium typhi*, *Vibrio cholerae*, *Bacillus proteus* stb.

Isomaltose ($C_{12}H_{22}O_{11}$). Isomer a maltoseval, de nem erjeszthető. *E. Fischer* glycoséból erős savak segítségével állította elő. Előfordulása az állat- és növényvilágban még nincs tisztázva.

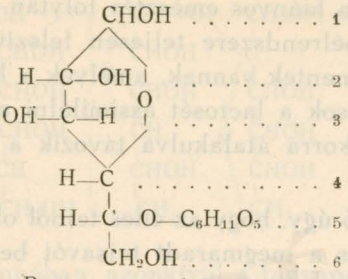
Gentiobiose ($C_{12}H_{22}O_{11}$). A *d* fructoséval képezi a *gentianose* nevű trisaccharidot, mely a Gentiana-félék gyökerében fordul elő. Az amygdalin glycosida disaccharidjával azonos. Emulsin hatása alatt hydrolyzál és két molekula *d* glycose képződik belőle. A *Fehling*-oldatot reducálja és egy osasont ad.

Structuráját *Zemplén*, *Haworth* és *Kuhn* munkái alapján sikerült tisztázni. Ezek szerint egy hat glycosidoglycose, amelyben a szőlőcukorgyökök β glycosid módjára kapcsolódnak egymással:

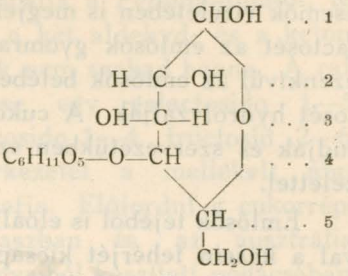


Cellobiose ($C_{12}H_{22}O_{11}$). Még a növényekben nem volt kimutatható, pedig valószínűleg a cellulose keletkezésénél képződik mint átmeneti termék. *Bergmann* skerint a cellobiose öt glycosidoglycose szerkezetű, viszont *Zemplén*, *Haworth* szerint β—4 glycosidoglycose:

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.



Bergmann szerint



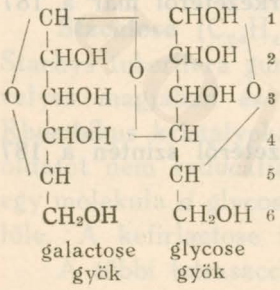
Hawort, Zemplén szerint

A cellobiosét a cellobiase enzymek — amelyek úgy a növény-, mint az állatvilágban el vannak terjedve — könnyen bontják.

Előállítható celluloseból, ha erős jéghűtés mellett ecetsavanhydriddel és conc. kénsavval kezeljük. Ha az oldat hőmérséklete 105 C°-ra emelkedik, az egész anyagot vízbe öntjük, mire csapadék keletkezik, mely alkoholból kikristályosítható. Ez az anyag egy disaccharid, mely nyolc acethylgyököt tartalmaz és *octacethylcellobiose* a neve. Ha ezt az estert alkoholos kalilúggal elszappanosítjuk, kapjuk a cellobiosét. Erjesztő által nem erjed. Osasonja 208—210 C°-nál olvad. Emulsin, kefirlactase csoport és takadiastase hydrolizálják.

Tejcukor (lactose) ($C_{12}H_{22}O_{11}$) *d* galactose és *d* glycose gyökökből áll, melyek glycosid módjára kapcsolódnak úgy, hogy az egyik aldehyd csoport szabadon marad. Az a hexose gyök, mely a szabad aldehydet tartalmazza, a *d* glycose.

A legújabb vizsgálatok azt mutatják, hogy a tejcukor négy galactosido szerkezettel bír és a galactose valószínűleg a glycose molekula negyedik carbonjánál kapcsolódik be a glycoséba.



A növényvilágban még nem volt feltalálható, de annál inkább az állatvilágban. Megvan az emlős állatok tejében, ahol valószínűleg a mellmirigyekben képződik egyenesen a glycoséból. A tej átlag 4%-ot tartalmaz, de a szülés után a tej lactosetartalma 12%-os is lehet. Azonkívül előfordul a tejcukor a colostrumban a szülés előtt és után, továbbá a szoptatás alatt jelentkezik a vizeletben, ha valamely oknál fogva a szoptatás megszakíttatik. Jellemző rája, hogy gyomorbajos cse-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

csemők vizeletében is megjelenik a hiányos emésztés folytán. A lactosét az emlősök gyomra és bélrendszere teljesen felszívja, ezenkívül az emlősök belében fermentek vannak, amelyek a lactosét hydrolyzálják. A cukorbajosok a lactosét assimilálni nem tudják és szervezetükben szőlőcukorrá átalakulva távozik a vizelettel.

Emlősök tejéből is előállítható úgy, hogy az édes tejből oltóval a kasein fehérjét kicsapják és a megmaradt tejsavót bepárolják és kikristályosítják.

Vogel és *Pictet* a lactosét synthetikus úton állították elő és pedig úgy, hogy β glycose és β galactose keveréket 15 mm.-es vacuumban $ZnCl_2$ jelenlétében hevítettek.

A tejcukor α és β modificatióban fordul elő. Az α tejcukor forgatása $(\alpha)_D^{20} = 84—86^0$, azonban erős mutarotatiót mutat és hosszabb állás után a forgatása $(\alpha)_D^{20} = +52{\cdot}5^0$-ot tehet ki. A β cukor forgatása friss oldatban $(\alpha)_D^0 = 35^0$. A tejcukor vizes oldatából normális hőmérsékletnél az α, 93 C° felett a β modificatio válik ki. A tejcukor reducálja a *Fehling*-oldatot és egy osasont is képez. A tejcukor közönséges erjesztők által nem erjeszthető.

Csak olyan erjesztők vannak rá hatással, amelyek a lactose enzymet tartalmazzák; ezek a lactosét hydrolyzálják *d* galactose és *d* glycosera.

Melibiose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) szintén egy molekula glycose és egy molekula galactoséból épül fel. Reducálja a *Fehling*-oldatot és mutarotatiót mutat. A raffinose trisaccharid tökéletlen hydrolyzisénél keletkezik. Szerkezete még nincs tisztázva.

Diamylose tipus. E tipus szerkezetéről már a 187. oldalon volt szó. Ide tartozik a

diamylose és a
diglycosan.

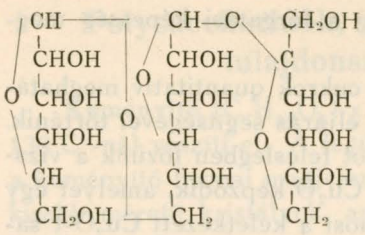
Anhydrobiose tipus. Szerkezetéről szintén a 187. oldalon vot szó. Ide tartozik a

diglycan és az
isodiglycan.

Trisaccharidok ($C_{18}H_{32}O_{16}$).

Raffinose ($C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$). Egy molekula *d* galactose, egy molekula *d* glycose és egy molekula *d* fructoséból áll. Nem

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.



reducálja a *Fehling*-oldatot, tehát a két aldehyd- és a ketongyök nem szabad benne. A raffinose egy galactosido 1—5, glycosido 1—4, fructosid 2—6; szerkezetét a mellékelt ábra mutatja. Előfordul a cukorrépa melaszban és az ausztráliai mannában, azonkívül a fagyapot magvaiból készített pogácsában, az árpában és a búzában és végül a Corchorus capsularia (jutta növény) magvában. Színtelen kristályokat ad, amelyek, ha kristályvizet tartalmaznak, 80 C°-nál olvadnak. Híg savakkal főzve először melibioséra és fructoséra bomlik. További hydrolyzysnél *d* galactose, *d* glycose és *d* fructose keletkezik. A raffinose hydrolyzisét enzymekkel kétféleképen eszközölhetjük. Az emulsin, vagy jobban mondva a benne lévő β raffinase, a raffinosét *d* galactoséra és saccharoséra bontja. A felső sörerjesztőben előfordul az α raffinase; ez a raffinosecukrot melibioséra és fructoséra bontja.

Melizitose ($C_{18}H_{32}O_{16} + 2H_2O$). A vörösfenyő és a Pseudotsuga taxifolia mannájában és a Tilia-fajok mészharmatában fordul el. Nem reducálja a *Fehling*-oldatot. A melizitose enzym hatására turanoséra*) és glycoséra, erős savak hatása alatt két molekula *d* glycoséra és egy molekula *d* fructoséra bomlik.

Manninotriose. Ez a cukor a Fraxinus ornus mannájában fordul elő és egy molekula glycoséből és két molekula galactoséből áll.

Tetrasaccharidok.

Stachiose ($C_{24}H_{42}O_{21} + 4H_2O$). Ez a cukor előfordul a Stachys tuberifera gumóiban, a kőris mannájában, igen sok hüvelyes magjában és különböző Labiaták földalatti részeiben. Rhombikus kristályokat képez, nem nagyon édes. A *Fehling*-oldatot nem reducálja. Híg savak két molekula *d* galactosét, egy molekula *d* glycosét és 1 molekula *d* fructosét képeznek belőle. A kefirlactose fructosét és manninotriosét képez belőle.

A többi tetrasaccharid: lupeose, verbascose pontos szerkezete még nem ismeretes.

Cukrok mennyiségi meghatározása.

A cukrok mennyiségi meghatározása vagy reducáló képes-

*) A turanose egy disaccharid, mely egy molekula glycose és egy molekula fructoséból áll.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

ségük meghatározásával, vagy pedig a forgatási képesség megmérésével történik.

A reducáló képesség alapján a cukrok quantitativ meghatározása igen gyorsan a *Bertrand*-féle eljárás segítségével történik. Tudniillik ha alkalikus $CuSO_4$ oldatot feleslegben főzünk a vizsgálat alatt álló cukoroldattal, akkor Cu_2O képződik, amelyet egy asbest szűrőre leszürünk. Ha már most a keletkezett Cu_2O-t savanyú ferrisulfattal kezeljük, akkor:

$$Cu_2O + Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 = 2CuSO_4 + H_2O + 2FeSO_4$$

egyenlet értelmében ferrosulfat keletkezik, amelynek a mennyiségét ismert titerű $KMnO_4$ oldat segítségével állapítjuk meg azáltal, hogy ferri vegyületté oxydáljuk. Az elhasznált $KMnO_4$-ból azután kiszámíthatjuk a leválott réz mennyiségét, a réz mennyiségéből pedig tabellák segítségével kiolvashatjuk a cukor mennyiségét.

Ha a forgatás nagyságából akarjuk meghatározni a már minőségileg ismert cukor mennyiségét, ehhez ismernünk kell a kérdéses cukor fajlagos forgatóképességét.

Valamely cukor fajlagos forgatóképessége alatt az elforgatás ama mértékét értjük, mellyel a kérdéses anyag 1 grammja 1 cm^3 oldatban és 10 cm. hosszú polarizatiós csőben 20 C^0 mellett a sárga polarizált Na-fényt elforgatja. Jele $(\alpha)_D^{20}$.

Minden cukor fajlagos forgatóképessége pontos mérések alapján van megállapítva.

A fajlagos forgatóképesség segítségével valamely cukor mennyiségét polarimeterben határozhatjuk meg. Ezen meghatározás alapja az, hogy az optikai forgatóképesség (α) egyenes arányban áll a concentratioval és a polarizatiós cső hosszával. Nagyobb concentratio és hosszabb cső mellett nagyobb a forgatás és viszont.

Ha tehát valamely cukoroldat 1 cm^3-e ismeretlen mennyiségű *B* gr. cukrot tartalmaz, továbbá a cső hossza *A* (a polarimeteren lemérhető), a forgatását pedig β-nak találtuk, úgy

$$\beta = (\alpha)_D^{20} . A . B$$

innen

$$B = \frac{\beta}{(\alpha)_D^{20} A}$$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Polysaccharidok, melyek nem cukorszerű tulajdonságokkal bírnak.

Keményítő $(C_6H_{10}O_5)$ x. Víztartalmú anyag, mely vizét csak 130 C°-nál veszíti el. A legújabb vizsgálatok azt mutatják, hogy a keményítő formai megjelenése szerint micellek, vagyis oly legkisebb méretű kristályok, amelyek mikroskopiai észlelhetőségen is túl vannak.

Az utolsó 30 évben igen nagy vita folyt arról, hogy a keményítő milyen szerkezettel bír, de még ma sincs kifogástalanul tisztázva. Egy biztos, hogy miután a tisztított keményítő a *Fehling*-oldattal nem reagál, teljesen ki van zárva, hogy szabad aldehyd gyököket tartalmazzon, vagy hogy nyílt lánccal bírjon. Miután azonban a diastase a keményítőt egy tömegben maltosévá alakítja át, arra következtethetünk, hogy a keményítő maltose molekulákból épült fel. Ezt igazolni látszik az a tény is, hogy acetylbromidban oldható. *Zulkovsky* a keményítőt 0—5 C° között acetobrommaltosévá alakította át. Ebből előállítható a heptaacetylmaltose, amely ugyanolyan mennyiségben képződik keményítőből, mint maltoséból, ugyanolyan külső körülmények között.

Legújabb vizsgálatok, amelyek különösen a keményítőből nyert különböző kristályos amylosékkal [α tetraamylose $(C_{12}H_{20}O_{10})_{21}$, β hexaamylose $(C_{12}H_{20}O_{10})_3$] foglalkoztak, azt teszik valószínűvé, hogy a keményítő a maltoseanhydrid egy polymer alakja és hogy a keményítő alapmolekulája egy disaccharid, amely két maltoseanhydrid molekulájából van felépítve és képlete már nem $C_6H_{10}O_5$, hanem $(C_{12}H_{20}O_{10})n$. Az *n* factor értéke még bizonytalan, de *Karrer* szerint 3- vagy 4-el egyenlő.*)

Pringsheim azt gondolja, hogy a keményítő structurája diamylose és triamylose gyökök keverékéből $[(C_{12}H_{20}O_{10})n; (C_{18}H_{30}O_{15})n]$ áll, ahol n értéke szerinte 2-vel egyenlő.

A keményítő tulajdonságai. Hideg vízben teljesen oldhatatlan, meleg vízben megduzzad, végül forró vízben a keményítőszem burka megreped, mely által egy ragacsos, pépszerű anyagot kapunk, melynek *csiriz* a neve. A csiriz képződésének hőmérséklete az egyes keményítőszemeknél más és más. A burgonyakeményítő 72 C°-nál, a rozskeményítő 55 C°-nál, a kukoricakeményítő 68 C°-nál, a rizskeményítő 72 C°-nál csirize-

*) *n* helyett *x* is használatos.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

sedik. A csirizképződés folyamatának megértése végett meg kell említenünk, hogy a keményítő — ahogy ezt *Maquenne* vizsgálatai mutatják — két részből áll és pedig egy külső *amylopektin*-nek nevezett hártyából és a keményítő belsejében előforduló *amylosébol*. Forró vízben az amylopektin burok megreped, ezáltal víz juthat az amyloséhez, mely azt feloldja. Az amylopektin a feloldott amylosében kollodiális dispersioban van jelen, miáltal az oldatot sűrűvé teszi. Az amylopektin *Samec* szerint a keményítőnek 83%-át teszi ki, az amylose pedig csak 17%-át. Azonban ezen számok nem állandók, pld. a zöld borsó keményítőjében sokkal több az amylose. A keményítőcsirizből hűtéssel újból szemcsés anyagot választhatunk le és ez a *mesterséges keményítő*. Ez a keményítő szintén amylose- és amylopektinből áll, azonban több amylopektint tartalmaz, mivel az amylosénak egy része oldatban van. 60 C° feletti hőmérsékletnél ilyen mesterséges keményítő azonban már nem választható le. A mesterséges keményítő kiválását az árpában előforduló *amylocoagulase* enzym nagyban elősegíti.

Az amylose chemiailag nem egynemű test, hanem különböző egymáshoz közel álló vegyületeknek a sorozata. 155 C°-nál teljesen feloldódik. Az amylopektin, mely az amylose magasabb condensatiós termékének tekinthető, hideg vízben teljesen oldhatatlan, meleg vízben csirizzé alakul, de belőle nem keletkezhetik mesterséges keményítő. Tiszta álapotban is előállítható a következő módon: a keményítőoldatot 1%-os KOH-dal kezeljük, mire az amylopektin hártyák megrepednek, az amylose kioldódik s a nyert oldatból az amylopektin centrifugálással elválasztható.

Ma *Samec* után tudjuk, hogy az amylopektin phosphortartalmában különbözik az amylosétől és nem egyéb, mint a keményítőnek és phosphorsavnak az estere 0·175% P_2O_5 tartalommal. A legújabb vizsgálatok (*Pringsheim* 1925) azt mutatják, hogy az amylopektin egy *amylotriose* és valószínűleg azonos az állatvilágban elterjedt *glycogennel*, míg az amylose egy *biose*, mely azonos a *zúzmókeményítővel* (isolichenin).

Az amyloséra jellemző, hogy jódoldattal kék szineződést ad, míg az amylopektin barna színt vesz fel. A kék szín, mely a melegítésnél eltűnik, lehülés után megint megjelenik. A kék szín egy kolloidális jodoldat miatt keletkezik, mely a keményítő körül védőburkot képez. Ha azonban olyan okok forognak fenn, melyek a jód kolloidális állapotát megszüntetik (hevítés), a kék

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

szín is eltűnik. Az amylopektin és amylose között a fökülönbség az, hogy az amylosét a diastase enzym csak akkor támadja meg, ha oldatban van, míg az amylopektint azonnal bontja.

A keményítő 150 C°-ra hevítve először vízben oldható keményítővé, majd kissé megsárgulva dextrinné alakul át. A keményítő savakkal főzve hydrolyzálódik, mely úton szőlőcukor képződik belőle. Az átalakulás annál gyorsabb, minél nagyobb a sav elektrolytikus dissotiatiója. A keményítőnek ezen viselkedését a nagyiparban is felhasználják, amennyiben ilymódon nagymennyiségü szőlőcukrot állítanak elő. A keményítő híg alkáliákkal kezelve vízben oldhatóvá válik, a conc. alkáliák a keményítőt könnyen bontják.

Oldható keményítő képződik úgy is, ha — *Lintner* szerint — a keményítőszemeket 7·5%-os sósavval három napig 40 C°-nál vagy közönséges hőmérsékletnél hét napig kezeljük. Az ilyen keményítőt jódtitrationál indicatornak használják. Előállítható az oldható keményítő még úgy is, ha — *Zulkowsky* szerint — a keményítőt glycerinben 190 C°-nál melegítjük.

A keményítő oxydáló szerek hatása alatt először hydrolyzál és azután cukorsav és glyconsav képződik belőle.

Dimethylsulfattal és baritvízzel könnyen methylgyököket hozhatunk be a keményítőbe. Így 32·5% methoxyl vezethető be pld. a burgonyakeményítőbe. Ez a methoxyl tartalom igen jellegzetes a keményítőre; az ily methoxyl tartalmú keményítő a *tetramethylo keményítő*. Ez már jól különbözik a keményítőtől, vízben igen könnyen oldódik, de felforralva részben kicsapódik.

A keményítőt nemcsak a savak, hanem bizonyos enzymek is hydrolyzálják. Ilyen enzym a csirázó árpában előforduló *diastase*, továbbá a *ptyalin*, mely az állatok nyálkájában található meg. Az enzym hatására végbemenő hydrolyzisnél eleinte *dextrin*, majd egy disaccharid, a *maltose* képződik. Ennél a folyamatnál két enzym működik, az egyik a keményítőt vízben oldható dextrinné, a másik pedig a dextrint alakítja át maltosévá. Azonban a keményítőnek enzym hatására meginduló hydrolyzise csak bizonyos határig megy, amennyiben épen a hydrolyzisnél keletkező termékek azok, amelyek a további bontást akadályozzák, sőt teljesen be is szüntetik. Így, ha a diastase hatására a keményítőben 15% maltose és 10% glycose képződött, a további elcukrosodási folyamat teljesen megáll. Az elcukrosodás legkedvezőbb hőmérséklete 50—60 C°.

A diastase okozta hydrolyzisnél a keményítőből különböző

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

dextrinek képződnek, amelyek a jódra valamennyien reagálnak, de alkoholokkal szemben eltérően viselkednek. Ha a hydrolyzis csak addig folyik, amíg a hydrolysis terméke jóddal kék színeződést ad, akkor *amylodextrin* képződik, mely meleg vízben oldódik és erős alkohollal kicsapható. Az amylodextrin hideg vízben kevéssé, meleg vízben könnyen oldódik, 20—30%-os oldatból szferokristályokban válik ki. *Fehling*-oldattal szemben még nem reagál.

Ha a keményítő hydrolyzise tovább folyik, míg nem jóddal vörös vagy vörösesbarna színeződést kapunk, akkor már az *erythrodextrin* van jelen. Ez nagyon kis reducáló képességgel bír, vízben könnyen oldódik, de 60% alkoholban oldhatatlan. Az erythrodextrin anyalúgjából kicsapható még egy erythrodextrinféleség, mely a maltose reducáló képességének körülbelül 8%-val bír. Az erythrodextrinhez hasonló keményítő az Anemone nemorosa leveleiben és az Andropogon-félékben található meg.

Ha a keményítő fermentumos hydrolyzise olyan sokáig tart, hogy a keletkezett termékek jóddal már nem reagálnak, akkor *achrodextrin* képződött. Ez a vegyület hideg vízben könnyen oldódik, gyengén édes ízű, reducáló hatása 60%-a a maltosénak; 70%-os alkoholban alig oldódik.

A keményítő további hydrolyzisénél keletkezik ezután a *maltodextran*, mely az állandó dextrinhez a hydrolysis folyamán az átmenetet képezi. A maltodextrin 80%-os forró alkoholban könnyen oldódik, reducáló képessége pedig a maltoséhoz viszonyítva 20—43%.

A hydrolyzisnél végül *állandó dextrin* keletkezik.

A keményítő úgy a növényi, mint az emberi és állati élet fenntartásában rendkívül fontos szerepet játszik és ezért nagyon el is van terjedve. Előfordul a mezőgazdasági növényekben; így a kukoricában 80—85%, a búzában 53—76% és a burgonyában 16—20% mennyiségben; azonban ugyanazon a területen a burgonya termeli a legtöbb keményítőt. Az erdei magvak szintén tartalmaznak keményítőt; így *Ebermayer* szerint a tölgymakk keményítőtartalma 35%, a szelidgesztenyéé 25%.

A keményítő magában a növényben képződik s a képződési helyeken a levelekben apró mikroskopikus nagyságú gömb vagy ellipsoid alakú szemcsék formájában foglal helyet. Később, amikor a keményítő már mint tartalék tápanyag kezd szerepelni, ezen szemcsék is nagyobb terjedelmüek. Ez a növekedés appositio és nem intususceptio által történik.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A keményítőszemcsék nagysága és alakja nem egyforma, az egyes növényeknél más és más, sőt egy és ugyanazon növény különböző részeiben is változó nagyságuak lehetnek. Nagyságuk mikroskop segítségével meghatározható. A burgonyakeményítőszem átlagos nagysága pld. 0·10 mm., a chenopodiumkeményítőé pedig 0·002 mm.

Érdekes a keményítőszemcsék fizikai szerkezete. Ha egy keményítőszemcsét mikroskop alatt vizsgálunk, ezen határozottan megkülönböztethetünk egy központos vagy külpontos magot, melyet concentrikus gyűrűk, illetőleg rétegek öveznek. Ezek a rétegek különböző víztartalmuk miatt a fényt nem egyformán törik. De ha a keményítőszemcsét vízelvonó szerekkel kezeljük, úgy a rétegezés teljesen eltűnik és csak akkor jelentkezik újra, ha a keményítőhöz vizet adunk. Különben ez a rétegezés csak az elraktározott keményítőnél feltűnő; a képződési stádiumban — így a levelekben lévőnél — nem olyan határozott.

A keményítő előállítása. A keményítőt burgonyából, búzából vagy kukoricából gyártják.

Burgonyából készült keményítő gyártásánál mindenekelőtt a burgonyát összetörik, majd vízzel keverik. Vízben a keményítő suspendálódik s ily állapotban sajtolással vagy iszapolással a növényi rostoktól elkülöníthető. Ezért a keményítőt tartalmazó vizes folyadékot centrifugában kezelik, mire a víz eltávozik s a keményítő félkemény anyag alakjában visszamarad. Ezt megszárítják, megőrlik és megszitálják.

A búzakeményítőt vagy a búzamagvakból, vagy a búzalisztből készítik. A magvakat vízben áztatják, ezáltal a bennük lévő cukor és fehérje elerjed, míg a keményítő bontatlanul megmarad. Most a magvakat addig kezelik vízzel, míg az erjedésnél keletkezett savanyú természetű anyagok teljesen ki nem mosódnak. A további kezelés olyan, mint a burgonyakeményítő készítésénél.

Ha búzalisztből készítjük a keményítőt, úgy a lisztből először pépet készítenek s ezen pépszerű anyagból a keményítőt egyszerűen kimossák.

Ezenkívül gyártanak még keményítőt különböző pálmák bélszínéből is. Ilyen keményítő pld. a szágó.

A keményítő sok tisztátlanságot tartalmaz, nevezetesen hamúalkotó részeket, N-tartalmú anyagokat, de különösen phosphort, mely legújabb vizsgálatok szerint a keményítőnek chemiai alkotórészét képezi.

Ha tiszta keményítőt akarunk nyerni, keményítőcsirizt készítünk, azt 130 C°-ra felmelegítjük, majd lehűtjük, mire a keményítő mintegy megfagyva leülepszik, a tisztátlanságok pedig az oldatban maradnak.

A keményítő biochemiája. A keményítő a növényekben assimilatio révén képződik és ezen folyamatnak első látható terméke. Ezen feltevést igazolja azon körülmény, hogy már a levelekben lévő chloroplastokban kimutatható. Az assi-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

milaticnál a chlorophyll és a fény közreműködésével CO_2-ből és vízből formalaldehyd és O keletkezik. A formalaldehyd már a keletkezés pillanatában condensálódik és átalakul glucosévá (szőlőcukorrá), majd pedig a chloroplasztokban (egyelőre ismeretlen módon) a szőlőcukor keményítővé alakul át. A levélben képződött keményítőt a növény ilyen alakban még nem tudja felhasználni táplálékul, azt előzőleg egy diastatikus enzym a növényi nedvek által oldható cukorrá (maltosevá) alakítja, amely rendszerint azonnal hydrolyzist szenved a maltase enzym hatására és két molekula glycoséra alakul át s így a keményítőt a növény egész testébe szétszállíthatja. A zöld növények sötétben gyökéren át felvett anyagokból is képezhetnek keményítőt; így szőlőcukor, gyümölcscukor, mannit, sorbit felvétele után is keletkezik keményítő.

A keményítőnek cukorrá való átalakulását nagyon jól megfigyelhetjük a burgonyagumónál. A burgonya 4 C° alatti hőmérsékletnél édes ízű lesz. Ennek oka az, hogy a burgonya keményítője hydrolyzálódik és átalakul szőlőcukorrá; a szőlőcukor egy része azonban intramolekuláris változást szenved és átalakul fructosévá; majd nádcukorrá. Ezen vázolt folyamat reversibilisnek látszik, mert a burgonyát 4 C°nál magasabb hőmérsékletű közegbe hozzuk, a nádcukor visszalakul kemennyitővé.

Glycogen (állati keményítő) $(C_6H_{10}O_5)$ x. A kutyamájból előállított glycogen fehér amorph por, vízzel kolloidális oldatot képez, amelyből cser- vagy phosphorsavval kiejthető. Híg savak hatására hydrolyzist szenved és szőlőcukorrá alakul át, ellenben az alkáliák még conc. állapotban sem támadják meg.

Szerkezetére vonatkozólag még eltérőek a vélemények. *Karrer* szerint a glycogen polymer maltoseanhydrid, amit *Pringsheim* kétségbe von. *Pringsheim* szerint a glycogen nem egyéb, mint a keményítő amylopectin része és ezt azzal igazolja, hogy az amylopectinból hideg conc. sósav segítségével egy trisaccharidot $(C_{18}H_{12}O_{16})$ nyert. Ugyanezen trisaccharidot nyerte azonban glycogenből is, amikor azt sósavval kezelte. Viszont a keményítő amylcséja azonos szerinte a zuzmókban előforduló keményítővel, az *isolicheninnel*.

Különösen a májban és az izomzatban halmozódik fel főleg akkor, ha oly állatokat, melyek nincsenek munkára befogva, mesterségesen hizlalunk. Mihelyt az állat éhezni kezd, vagy erős fizikai munkát végez, először az izmokból, azután pedig a májból enzymek hatása alatt a felraktározott glycogen szőlőcukorrá

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

alakul át, mely azután a munka által felhasznált cukrot a test különböző részeiben pótolja.

A glycogen az állati szervezetben ugyanazzal a jelentőséggel bír, mint a növényi szervezetben a keményítő. Ezen oknál fogva előfordulása majdnem kizárólag az állatvilágra van korlátozva és amint az újabb vizsgálatok mutatják, az alacsonyabb növényekben (gombák) talált glycogen chemiai viselkedése valamivel különbözik is az állati glycogentől.

A glycogent legtömegesebben tartalmazzák a máj és az izmok, de kisebb-nagyobb mennyiségben kimutatták még a porcban, a csontokban, az inakban, a bőrben, a lépben, a punkreasban, a fehér vértestekben és a gennysejtekben. A cukorbetegnél a glycogent a test úgyszólván minden részében ki lehet mutatni. A glycogen relativ mennyisége az egyes testrészekben rendkívül változó és éhség vagy nehéz munka után nullára szállhat le a mennyisége. A májban 18%, az izmokban ezzel szemben csak 1% mennyiségben van jelen. A békák glycogen tartalma pld. behatóbban lett megvizsgálva és a vizsgálat szerint 0·7—2·5% között váltakozik.

Az alacsonyabb rendű állatok szintén tartalmaznak glycogent. A parasitikus férgek (Thenia, Ascaris) testében 47% glycogent mutattak ki. Ezenfelül csigákban, rákokban, pókokban, hernyókban és molluscákban is kimutatható. Újabb időkben kimutatták nagyobb mennyiségben a halak testében is.

Az alacsonyabb növényeknél szintén találtak egy a glycogenhez hasonló anyagot, mely az állati glycogentől csak néhány tulajdonságában mutat eltérést, azonban jóddal, jódkáliummal — ellentétben a növényi keményítővel — barna színeződést ad. Megtalálták egyes gombák és bacteriumok testében, pld. egyes Agaricus-fajokban, továbbá a Boletus genus fajaiban, de a Phycomycetesek és Ascomycetesek közé tartozó gombák között is kimutatták már. A bacteriumok közül kimutatták az *Azotobacter*-ben, a *Bacterium radicicola*-ban és más fajokban. A legismertebb glycogen tartalmazók a tömlős gombák közé tartozó erjesztő gombák (Saccharomyces-fajok), amelyeknél a glycogen mennyisége a száraz anyagnak 32%-át is kiteheti.

A növényi glycogen az állati glycogentől legfőképen forgatóképességben különbözik; ez a növényi glycogennál $\alpha_D^{20} = 199^0$, az állatinál pedig $\alpha_D^{20} = 196{\cdot}5^0$.

Többnyire hizlalt kutyák májából állítják elő, mint fehér amorph port, amely a röntgen spectroskopikus vizsgálat szerint nem kristályos.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A glycogen felismerhető arról, hogy jóddal vörösbarna színeződést ad, mely szín melegítéssel eltünik. A *Fehling*-oldatot nem reducálja, a fényt pedig erősen jobbra forgatja. Enzymek hatására dextrin és végül maltose keletkezik belőle. Enzymek okozzák azt is, hogy az elhullott állatok májából a keményítő a legrövidebb idő alatt eltűnik.

A glycogen élettani szerepe ugyanaz, mint a keményítőé, tehát az állati szervezetben tartalék tápanyagul szolgál. Ennélfogva az állati szervezet mindazon esetekben, amikor fokozott munka következtében tápanyagszükségletét rendes táplálkozási folyamatokkal fedezni nem tudja, mint tartalék tápanyagot felhasználja. Ugyanezt az eredményt éri el az állatok éheztetése is. Igen érdekes, hogy nagy hidegben csökken a szervek glycogen tartalma, amely körülmény kétségkívül azon fokozott anyagfelhasználással van összefüggésben, amelyet nagy hidegben az állati szervezetnek a hőmérséklet fenntartása céljából el kell égetni. Az izmokban a glycogen kizárólag szénhydratokból, dextrinből és keményítőből keletkezik. Szénhydratokkal való táplálkozás után már rövid idő alatt képződik glycogen. Az újabb vizsgálatok szerint fehérjéből is képződhet glycogen.

Az állati szervezetben való bontása szintén kellően fel van derítve; az eredmények azt mutatják, hogy a glycogent a diastase maltosévá alakítja át, amely azután hydrolytikus úton glycosévá bomlik. Ebből a célból a vér mind a két szükséges enzymmel rendelkezik. Általában tehát a májban a glycogen keletkezése és szétbontása mint két ellentétes folyamat játszódik le, amelyek közül a glycogen felépítése általában a szétbontást quantitative meghaladja.

Az alacsonyabb rendű növényekben a glycogen ugyanazt a szerepet játsza, mint a magasabb rendű növényekben a keményítő. A *Bacillus macerans* a glycogent sokkal nehezebben bontja, mint a keményítőt. A bomlásnál olyan termékek keletkeznek mint a keményítő bontásánál, csak a dextrinek egymáshoz való viszonya más. Az élő erjesztő sejtek a glycogent nem támadják, de a sejtnedv bontja, miután ez utóbbiban egy enzym van, amely a glycogent bontja. Az izomkivonat glycogent képez belőle, amely folyamat más állatokban talált enzymek hatására lép fel.

Inulin $(C_6H_{10}O_5)$ x. A keményítőhöz hasonló anyag, mely forró vízben könnyen, hidegben pedig nehezen oldódik. Ha híg savakkal főzzük *d* fructose keletkezik belőle. Oxydáló szerek-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

kel, salétromsavval kezelve, oxalsav, glycolsav és hangyasav keletkezik belőle.

Az inulin a növényvilágnak nagyon elterjedt tartalék tápanyaga, mivel sok növény az oldható cukrot ebben az oldhatatlan alakban raktározza el, de új szervek építésénél ez a polysaccharid ismét cukorrá alakul át. Ha az inulint ecetsavanhydriddel és pyridrinnel acetáljuk, akkor egy triacetat keletkezik. Ezen anyagnak a molekulasúlyát meghatározták és kitünt, hogy a molekula kilenc fructose molekulából van felépítve. Ezen inulinacetat elszappanosításánál kitünt, hogy a keletkezett termék azonos az inulinnal. Ilyen módon lehetséges, hogy az inulin molekula kilenc fructose gyökből áll és pedig vagy kilenc anhydrofructose gyök, vagy három anhydrotrifructose molekula kilenc mellékvegyértékűséggel kapcsolódik egymáshoz.

Előfordul kisebb mértékben a moszatokban, így megtalálták egyes Chlorophyceákban, azonban legnagyobb mértékben mégis a virágos növények egyes családjaiba tartozó növényfajok tartalmazzák. Így különösen a Compositák, Violaceák, Campanulaceák, Lobeliaceák stb.-ben, de előfordul az egyszíkű növényekben is, amelyeknél leginkább a földalatti szervek tartalmazzák. A fás Compositáknál a fában is megtalálták már.

Néhány ismertebb növény inulintartalma a következő: Helianthus tuberosus gumói 6—7·5%, Cichorium intybus 7—8%, Taraxacum officinale márciusban 1·74%, októberben 24%, Arctium lappa 20—50%, Inula-fajok 19—44%, Dahlia-gumók 9—14%.

Az inulin az újabb vizsgálatok szerint nem keletkezik közvetlenül a levelekben. Itt csak a cukrok keletkeznek, amelyek a tápanyagok körforgása alatt a szárba és a gumókba eljutnak és ott inulinná condensálódnak. A csirázásnál az inulin saccharoséra és glyümölcscukorra bomlik. A levelekben a felhasználásra kerülő inulin előzetes hydrolysis után mint gyümölcscukor kerül oda. A Dahlia variabilis gumóiban egy *inulocoagulase* nevű enzymet mutattak ki, amely az inulint kristályos alakban kicsapja.

Az inulin szétbontása a növényben *diastatikus enzymek* hatása alatt megy végbe, amelyek hexosékká alakítják át, de ezenközben kezdetben *inulidoknak* nevezett közbenső termékek keletkeznek. Az invertase nem, 2%-os sósav azonban 37 C°-nál bontja az inulint.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Előállítható növényi sejtekből conc. alkohol segítségével szép sphaerokristályok alakjában.

Az inulin jóddal sárga színeződést ad, nem reducálja a *Fehling*-oldatot, ellenben az ammoniás ezüst oldatot igen. A poláros fényt balra forgatja.

A cellulose csoportbeli polysaccharidok.

Ebbe a polysaccharid csoportba tartoznak a cellulose, a lichenin (= isolichenin), a hemicellulosék. Itt tárgyalom a lignint is, amely vegyület szerkezete még ismeretlen, de a celluloséval együtt a sejtfalban fordul elő.

Cellulose $(C_6H_{10}O_5)$ x. Látszólag amorph fehér test, valójában azonban kristályos szerkezetű. A cellulose szálak tulajdonképen micelláris szerkezetűek és sok apró pálcika alakú krystallitokból állanak, amelyek hossztengelyükkel párhuzamosan helyezkednek el a szál tengelyeivel. Hideg vízben teljesen oldhatatlan, meleg vízben kissé megduzzad.

A cellulose chemiai szerkezete teljesen bizonytalan. Megállapításánál a főnehézség az pld., hogy a cellulose bontásnál képződő közbenső dextrinszerű anyagokat eddigelé nem sikerült egymástól elválasztani és külön-külön megfigyelés alá venni. Az úgynevezett acetálási eljárással a cellulose szerkezetének a felderítéséhez becses eredményeket kaptunk. Ha ugyanis a celluloset ecetsavanhydriddel conc. H_2SO_4 jelenlétében jéghűtés mellett kezeljük, akkor ecetsavgyökök lépnek be a cellulose molekulába, s ha ezen fenti keveréket vízbe öntjük, egy csapadékot nyerünk. Ennek a csapadéknak elszappanosításánál kitűnik, hogy nyolc acetyl gyököt tartalmaz, amiért *octaacetylcellobiose*-nak is nevezték el. Az elszappanosításnál az ecetsavon kívül egy kristályos disaccharid, a *cellobiose* $(C_{12}H_{22}O_{11})$ keletkezik. Ez a disaccharid a maltose csoporthoz tartozik és a cellulose bomlásánál, illetőleg hydrolyzisénél ugyanazt a szerepet tölti be, mint a keményítő hydrolyzysénél a maltose. Az azonban, hogy a cellulose csakugyan tisztán ilyen cellobiose gyökökből állana, még nincs kiderítve.

A cellulose szerkezetének a megállapításánál nemcsak az acetálás ad becses eredményt. *Karrer* és *Smirnoff* az acetált celluloset phosphorpentabromiddal kezelték és kitünt, hogy a bomlási termékek között nagyobb mennyiségben fordul elő az aceto 1—6 dibromglycose, amely csak olyan polysaccharid molekulából keletkezhet, amelyben a glycose molekulák egymás-

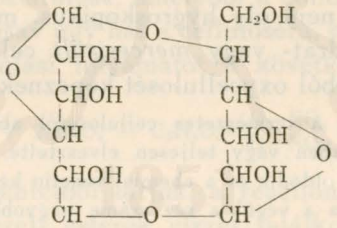
© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

hoz való kapcsolása 1—6 állásban van meg, tehát a celluloséban a glycose gyökök egy része biztos 1—6 módon van kapcsolva.

A cellulose szerkezetére bizonyos fényt vet az a tény is, hogy vacuumban destillálva igen nagy mennyiségben (30—50%) laevoglycosant ad, amely glycoseanhydrid molekulákból épül fel. Miután a laevoglycosan β glycose szerkezetű, ennélfogva valószínű, hogy a celluloséban a glycose gyökök β glycosid módjára kapcsolódnak.

Legújabban *Karrer* a cellulose struktúráját úgy képzeli el, hogy a cellulose molekulája biose anhydrid és pedig cellobiose anhydrid molekulákból van felépítve. A cellulose röntgendiagrammja alapján ezen anhydrocellobiose molekulák, *dimer* ($C_{12}H_{20}O_{10}$) molekulák alakjában fordulnak elő. *Karrer* az anhydrocellobiosét *cellosan*-nak nevezte el, mely maltoséból is keletkezhet. De akármilyen valószínűnek is látszott a cellulosenak ezen új cellosan szerkezete, *Irvinne* munkálatai alapján mégsem fogadható el, mert a methylált celluloséból 2—3—6 trimethylglycose képződik, mely a *Karrer*-féle cellulose szerkezetét figyelembe véve, nem képződhetne.

Pringsheim szintén azt állítja, hogy a cellulose anhydrocellobiose molekulákból áll és szerinte a két hexose molekula közötti kapcsolás az 1—5 carbon atomok között történik a következő képlet szerint:



Sem a *Karrer*, sem pedig a *Pringsheim* által felállított cellulose structura nincs általánosságban elfogadva, azonban az biztos, hogy az eddigi vizsgálatok kimutatták, miszerint a cellulose molekulában vannak glycose gyökök is, amelyek — úgy mint a gentiobiosénál és a maltosénál — 1—6 carbon atomoknál kapcsolódnak.

A cellulose a legelterjedtebb anyagok egyike, sőt a keményítővel együtt a növényvilág egyik legfontosabbika, mert míg a keményítő a növények tápanyagát adja, addig a cellulose a növény testében a sejtek sejtfalának kiépítésére és szilárdítására szolgál.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Ebermayer szerint az egyes fákban légszáradt állapotban a cellulose a következő mennyiségben található: Jegenyefenyőben 56·99%, erdeifenyőben 53·27%, bükkfában 45·47%, tölgyfában 39·47%, égerfában 54·62%.

A takarmánynak is fontos alkotórésze a cellulose. Az egyes takarmányfajok cellulosetartalma ugyancsak *Ebermayer* szerint a következő: száraz széna 26·3%, lucerna 33%, teljesen száraz fa levele 18·20%, búzaszalma 48%. A cellulosetartalom azonban ugyanabban a növényben sem állandó, legnagyobb akkor, amidőn a növekedés a maximumot eléri; az érés idejében a cellulosetartalom már kisebb is lehet. A cellulose a fent említett növényi részekben nem fordul elő tiszta állapotban (mint pld. a gyapotban), hanem rendesen ligninnel és hemicelluloseval együtt és ez utóbbiakkal képezi a növények sejtfalát.

Hogy a növényben miként képződik a cellulose, arra nézve igen eltérők a nézetek. Valószínűleg az assimilationál képződött keményítő cukorrá alakulván át, condensalódik a növény plasmájában és átalakul cellulosevá.

A cellulose egyedüli oldószere a *Schweizer-féle reagens*, amely ammoniában oldott rézhydroxyd. A cellulose ezen oldatából savakkal könnyen kicsapható. Vízzel való higítás után szintén csapadék alakjában válik ki a cellulose. A cellulosét úgy a híg savak, mint az alkaliák átalakítják, az előbbiek hydrocellulosevá, amely nem oly hygroskopikus, mint a cellulose, az utóbbiak pedig hydrat- vagy *mercerisált* cellulosevá. Oxydáló anyagok a celluloseból oxycellulosét képeznek.

A hydrocellulose a természetes cellulosetól abban különbözik, hogy szálas szerkezetét részben vagy teljesen elvesztette, 10%-os natronlúgban egészben vagy részben oldódik és a chemiai reactio képessége, a festékekkel szemben való affinitása s végül a réz száma nagyobb, mint a rendes cellulosenál.

A hydrat- vagy *mercerizált cellulose*, amely erős alkaliák hatása alatt jön létre, igen erősen megdagad és imbibitio útján vizet vesz fel, chemiailag azonban vagy nem, vagy csak igen kevéssé változik meg.

Oxycellulose alatt különböző termékeket értünk, amelyek celluloseból, oson, H_2O_2, $KMnO_4$, chlormész, perchlorsav, salétromsav és más oxydáló szerek hatása alatt jönnek létre. Nem egynemű testek, bennük kisebb-nagyobb mennyiségben meg nem támadott cellulose található. Az oxycellulose egy része 8—10%-os lúgban könnyen oldódik, míg egy része oldhatatlan. A lúgban oldódó rész a *Fehling*-oldatot erősen reducálja. Ma az a nézet, hogy az oxycellulosék carboxyl gyököket tartalmaznak, mely gyökök a cellulose alkohol és aldehyd csoportjaiból keletkeztek. Az oxycellulosék *Nessler*-reagenssel szürke csapadékot adnak és a bazikus festékek erősen megfestik.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A cellulose alkaliákkal olvasztva oxalsavat ad.

Sokkal nagyobb változást idéznek elő azonban a celluloseban a conc. savak. Így a conc. H_2SO_4 amyloiddá $[(C_{12}H_{22}O_{11})n]$ alakítja át a cellulosét. Ezen az átalakulási folyamaton alapszik a pergamentpapiros készítése. Ha 1 : 2 higítású conc. H_2SO_4-be szürőpapirost mártunk és pár pillanatig benne hagyjuk, a papiros felületén egy amyloid hártya képződik. Ez a pergamentpapiros. Ha azonban conc. H_2SO_4 (vagy HCl) hosszabb ideig hat a cellulosera, először kénsavas esterek, majd dextrinszerű anyagok képződnek belőle és végül a cellulose átalakul szőlőcukorrá. Megjegyzendő azonban, hogy conc. H_2SO_4-el a folyamat csak tökéletlenül megy végbe, ellenben *Willstätter* szerint 1·209 fajsúlyú HCl-el a celluloseból 22 óra alatt 96·3% cukor képződik. Ez a felfedezés azonban még mindig nem jelenti azt, hogy a cellulose *csak* szőlőcukorból épült fel.

A gyakorlatban, amidőn fát cukrosítanak el, a conc. sav hatását nyomással combinálják. Így 7 atm. nyomás alkalmazása mellett 100 kg. fűrészporból annyi cukor keletkezett, hogy annak elerjesztése révén 8—10 liter alkoholt nyertek.

Gyakorlati szempontból fontos változást szenved a cellulose, ha conc. HNO_3-al kezeljük. HNO_3 segítségével a celluloseból előállítható esterek a *lőgyapot*, amelyből a füstnélküli lőpor készül, azután a *nitrocellulose*, amelyből a collodium és a celluloid készül. A salétromsav úgy hat a celluloséra, hogy vele egy estert képez. Az átalakulási folyamatot a következő egyenlet jelzi:

$$C_6H_{10}O_5 + 2HNO_3 = C_6H_8O_3{<}\begin{matrix}O-NO_2\\O-NO_2\end{matrix} + H_2O$$

Amint az egyenletből látjuk, a reactionál víz is képződik, azonban a keletkezett esterek vízzel találkozva, azonnal újból bomlanak és épen azért a *nitrálást* — amint ezt a folyamatot nevezni szokás — a legconcentráltabb — legalább 78%-os — salétromsavval kell végezni. A reactionál keletkezett H_2O lekötéséről is feltétlenül gondoskodni kell, ami azáltal történik, hogy a nitráló folyadékhoz conc. H_2SO_4-t kevernek. Aszerint hogy a nitráló oldat hosszabb vagy rövidebb ideig hatott a cellulosera, több vagy kevesebb NO_2 gyök lép be a molekulájába és eszerint mono-, di-, tri- vagy polycellulose nitratok képződhetnek. Ettől a körülménytől függ egyúttal a nitrocellulosenak lassabban vagy gyorsabban végbemenő elégése is. A lőgyapot a:

$[C_6H_6O—(NO_3)_4]$ és a $[C_6H_7O_2(NO_3)_3]$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

keverékéből áll és 77·8% salétromsav segítségével képződik, aether-alkohol keverékében nem oldódik. A lőgyapot meggyújtva villámgyorsan ég el, ütésre rendkívül hevesen explodál. Hirtelen végbemenő elégése miatt puskacsövek töltésére nem is alkalmazható; ha azonban acetonban vagy ecetesterben áztatjuk, amorph massává alakul át, mely könnyen szemcsézhető és ily állapotban már lassabban ég el. Az így előállított szemcsés anyag a *gyenge füstü lőpor.*

Ha kevésbé nitrált cellulosét:

$$[(C_6H_9O_4)(NO_3)] \text{ és } [(C_6H_8O_3)(NO_3)_2]$$

aether és alkohol keverékében oldunk, nyerjük a *collodium* nevű oldatot, melyet sebek bevonására használnak. Ebből az oldatból ugyanis könnyen elpárolog az aether és alkohol és a visszamaradó vékony hártya megvédi a sebet. A collodiumot használják továbbá a photographiai lemezek készítésénél is, de a legfontosabb szerepet játsza a robbanó gelatin gyártásánál.

Ha ugyanis a collodium gyapotot nitroglycerinnel keverjük, a *robbanó gelatint* kapjuk.

A cellulose mono- vagy dinitratot kámphorral és nitronaphtalinnal elegyítve s a nyert anyagot préselve, kapjuk a *celluloidot.* Ez a csontszerű anyag rendkívül könnyen gyullad.

A cellulose ecetsavval is képes estereket alkotni; ezek az *acetylcellulosék.* Úgy állíthatók elő, ha cellulosét ecetsavas anhydriddel hidegben katalysatorok jelenlétében kezeljük. Ilyen katalysator kevés conc. H_2SO_4, $ZnCl_2$, vaschlorid stb. Az acetálás végeredménye egy triacetat $[C_6H_7O_2(OCH_3CO)_3]$. A triacetat chloroformban oldódik, de acetonban nem. Ha azonban a celluloseba kevesebb ecetsavgyök lép be, úgy az ilyen acetat acetonban oldódik. Ezekből az acetonban oldódó acetatokból celluidszerű anyagot készítenek *(cellit, cellon),* amelyet a filmgyártásnál és a műselyemgyártásnál alkalmaznak.

M ű s e l y e m. Igen fontos szerepe van a cellulosenak a műselyemgyártásnál. A műselyemgyártásnak az az elve, hogy cellulosét vagy cellulose leszármazottakat oldatba hoznak és ezt az oldatot nagy nyomás alkalmazásával igen finom nyilásokon keresztül préselik. A kipréselt anyagot megfelelő oldatban gyorsan koagulálásra késztetik s így a cellulose legfinomabb szálak alakjában áll elő. Négyféle műselymet ismerünk és pedig a *chardone*-t, a *rézselymet,* a *viscose selymet* és az *acetát selymet.*

A chardonet selymet olyan nitrocelluloséból állítják elő, amely alkohol és aether keverékében oldódik. Az ilymódon készített oldatot vékony nyiláson keresztül vagy a levegőbe, vagy pedig vízbe préselik. Ezeket

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

a vékony szálakat NaHS-al vagy NH_4HS-al először denitrálni kell, miáltal elveszítik gyulékonyságukat. A chardonet műselyem igen drága és a viscose selyem már egészen kiszorította.

A viscose selyem cellulose xantogenatból készül. Ha a cellulosét először NaOH-al kezelik és azután a felesleges NaOH eltávolítása után a cellulosét szénkéneggel (CS_2) kezelik, egy kolloidális oldat, az úgynevezett *viscose* képződik.

A chemiai reactio ennél a műveletnél a következő:

$$C_6H_{10}O_5 + NaOH \rightleftarrows C_6H_9O_4{-}ONa + H_2O$$

$$C_6H_9O_4{-}O{-}Na + C{\lessgtr}^{S}_{S} = C{=}S \begin{cases} {-}O{-}C_6H_9O_4 \\ {-}S{-}Na \end{cases}$$

xantogenat

A xantogenat vízben sűrű folyadékká oldódik fel; ez a viscose. Ezt egynéhány napig állni hagyják és azután a sűrű anyagot vékony nyílásokon keresztül préselik, majd a szálak fürdőbe kerülnek, amely fürdő kénsavat vagy sulfatokat, bisulfatokat tartalmaz. A viscose műselyem a legszebb és legolcsóbb műselyem.

A rézselymet úgy állítják elő, hogy a cellulosét *Schweizer*-oldatban feloldják és az oldatot finom nyílásokon keresztül olyan fürdőbe préselik, amelyben kénsav vagy savanyú sók vannak oldva. A kipréselt szálakban, miután a savanyú fürdő a *Schweizer*-reagenst neutralizálja, a cellulose szintén szálak alakjában csapódik ki.

Az acetat műselymet olyan cellulose acetatból készítik, amely acetonban oldódik. A sűrű acetonoldatot szintén apró nyílásokon keresztül préselik egy fürdőbe, amelyben a cellulose acetat kicsapódik. Ez a műselyem tehát nem regenerált cellulose, hanem cellulose acetat. Ez a műselyem igen fényes, rugékony és eléggé vízálló.

A tiszta cellulose a rendkívül kiterjedt és manapság igen nagyfontosságú iparágnak — a papirgyártásnak — alapanyagát képezi.

P a p i r g y á r t á s. A papirt vagy rongyokból, vagy fából készítik. A rongyokat mindenekelőtt forró lúggal zsírtalanítják, majd megfelelő berendezések segítségével szétfoszlatják és az így nyert anyagból centrifugálással eltávolítva a vizet és Cl gázzal fehérítik. Az így nyert anyagnak további feldolgozása hengerléssel történik. A lenrongyokból készült papiros a legjobb minőségű.

Ha a papirt fából gyártják, akkor a fában lévő cellulose mellől az incrustáló anyagokat, nevezetesen a lignint el kell távolítani; ez vagy a nátron-, vagy pedig a sulfiteljárással történik.

Natroneljárás. Ezt az eljárást inkább szalma, de fa feldolgozására is alkalmazzák. A felaprózott fát kazánokban 6—8 atmosfera nyomás alatt 14%-os natronlúggal huzamosabb ideig főzik. Ezalatt a fa teljesen meglágyul és egyidejűleg a natronlúg megtámadja az incrustáló anyagokat és azokat kioldja a cellulose mellől. Az így nyert celluloseről leengedik a lúgot, amelyet regenerálás végett lepárolnak, majd izzítják, hogy az organikus anyagokat eltávolítsák belőle és újólag felhasználják az oldáshoz. A lignintől megszabadított cellulosét igen erősen kimossák és papirossá való

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

végleges feldolgozása előtt még fehérítik, ami Cl gáz segítségével történik. A nyert papirmennyiség az alkalmazott fának 30—35%-át teszi ki.

Sulfiteljárás. A fát lekérgezés után felforgácsolják, 4—6 atm. nyomás alatt vaskazánokban 160—180 C°-nál calciumbisulfit [$CaH_2(SO_3)_2$] lúggal főzik. A calciumbisulfit kioldja a ligninszerű anyagokat és visszamarad a cellulose. Az ilymódon nyert nyers cellulosét először jól kimossák és azután chlorméssyel fehérítik. A sulfitlúgot még eddig nem sikerült megfelelően gazdaságosan kihasználni. 1—1·5% erjeszthető cukor van benne, mely túlnyomórészt glycoséból áll, ha azonban a főzés nem volt erős, akkor inkább mannose van benne. Azonkívül van a sulfitlúgban nem erjeszthető xylose, továbbá gyanta, csersavak és ecetsav is. Egyes gyárak a lúgot elerjesztik alkoholra, más gyárak bepárolják és a cserzőiparban, továbbá ragacsanyagok készítésére alkalmazzák. A sulfiteljárással 1 m^3 lúcfenyőből átlagban 140—160 kg. légszáradt nyers papiranyagot kapnak, ami a fa súlyának 40—45%-át teszi ki.

Amerikában a papirost elektromos úton is készítik. A felaprózott fa két nagy vasedénybe kerül, amely alúl vékony, az anódot és a katódot magában foglaló csővel vannak összekötve. A két vasedényben spirális vascsövek helyezkednek el, melyeken keresztül gőzt vezetnek. Az eljárás ennél a berendezésnél az, hogy a fát 8%-os NaCl oldatba helyezik, amely oldatot a vascsöveken átvezetett gőzök segítségével 128 C°-ra hevítik. Ezután az első vékony csövön villamos áramot bocsátanak keresztül, mely bontja a NaCl oldatot. A Na ion elvándorol a negativ sarokra, leválik és vízbontás mellett NaOH keletkezik, amely a fát szétroncsolja. A positiv sarkon leváló Cl ion pedig töltésében közömbösítvén, mint Cl gáz szabadul fel, amely részben alchlorsavvá (HClO) alakul. A Cl és HClO együtt szétroncsolják az incrustáló anyagokat, miáltal fehérített cellulosét nyernek. Ezzel az eljárással a fából nagyon gyorsan eltávolíthatók az incrustáló anyagok.

A cellulose biochemiája.

A cellulosét nemcsak a conc. savak bonthatják, hanem enzymek is, amelyek a mikroszervezetek egy részének életműködése folytán képződnek. Az enzym neve, amely a cellulosét bontja, illetőleg hydrolyzálja: *cellulase*, amely nagyon sok és alább részletesebben felsorolt mikroszervezetekben megtalálható, épen a cellulosenak a természet háztartásában biologiai úton való elbontásának fontosságánál fogva. A cellulase nagy ellentállóképességű enzym, a legtöbb antiseptikus szer semminemű hatással nincs reá, még 1%-os phenololdatban sem szünteti meg működését, hanem tovább bontja, illetőleg erjeszti a cellulosét. Ezen tulajdonságánál fogva sikerült a bontásnál keletkező közbeeső és végső termékeket *Pringsheimnek* kimutatnia azáltal, hogy megfelelő sűrűségű antiseptikus szer (jodoform) alkalmazásával elérte a bacteriumok életműködésének megszünését anélkül, hogy ez az enzymek további működését befolyásolta volna. A működő

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

enzymek endoenzymatikus természetűek, amelyek a szervezet közelében lévő cellulose által gyakorolt ingerhatás következtében lépnek ki a szervezetből.

A cellulase által megindított folyamatnál először mindig cellobiose (disaccharid) képződik, amely a *cellobiase* nevű enzym hatására két molekula szőlőcukorrá bomlik. Ezen folyamathoz nagymennyiségű energia szükséges, amelyeket a cellulosebontó szervezet, míg a saját maga termelte szőlőcukor rendelkezésére nem áll, más organikus vegyületek szétbontásából nyeri, melyek ilyen kis mértékben, mint tisztátalanság, még a leggondosabb kezelés mellett is jelen vannak, vagy pedig, ha teljesen tiszta kultúrákkal dolgozunk, az átoltásnál a celluloserostra átvitt nagyobb mennyiségű mikroszervezet egy részének — a virulentia fokától függően — elpusztulása folytán (autolysis) szabadul fel. Bizonyítja ezt azon ténykörülmény, hogy még egy esetben sem sikerült egy sejtnek cellulosera (rendesen svéd szűrőpapirost használunk eredeti vagy összemorzsolt állapotban) való átoltása útján növekedést elérni, ha minden egyéb — természetesen a cellulosen kívül — organikus anyagot a táptalajból kiküszöbölünk. Ezt a célt a *Winogradsky* által e célra először alkalmazott siliciumgel-lemezkultúra segítségével érhetjük el.

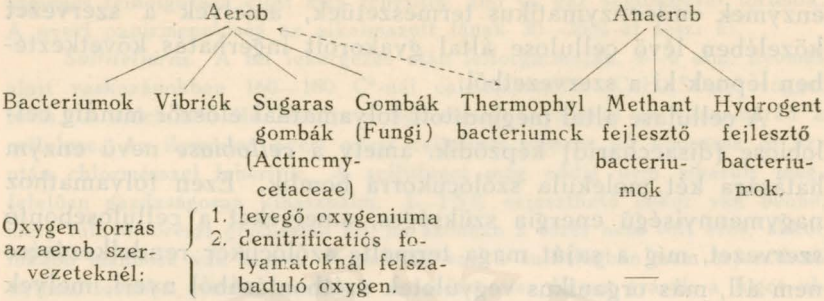
A bontás folytán keletkezett szőlőcukor energiaforrásul szolgál nemcsak a további cellulosebontásnál, hanem a közegben (trágya, talaj) élő többi mikroszervezeteknek is. Végső termékek rendesen víz és széndioxyd (H_2O, CO_2).

A cellulose szétbontása a növényvilág szempontjából alapvető fontossággal bír, miután az ilyenkor keletkező CO_2 a levegőbe jutva, a növényi assimilationak legfontosabb táplálóanyagát képezi.

Különösen fontos ez a folyamat az erdő élete szempontjából, ahol az erdőgazdasági termelés végső productumát, a fát, közel 50%-ban az elfásodott cellulose alkotja, amelyet a fák a levegő CO_2-ból állítanak elő.

A cellulose bontása a természetben mindig a mikroszervezetek működésére vezethető vissza. Ezek a tudomány mai állása szerint két nagy, physiologiailag egymástól lényegesen eltérő csoportra oszthatók, az aerob és anaerob cellulosebontók csoportjára. A kettő között foglalnak helyet a fakultativ anaerob termophyl bacteriumok. Az átnézet a következő:

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.



Aerob cellulosebontó bacteriumok. Tömegesen fordulnak elő a talajban, ahol működésükre a talaj reactiója van legnagyobb befolyással. Legintensivebben a neutralis vagy gyenge alkalikus reactio mellett, elegendő N-tápanyag jelenlétében, elegendő oxygen hozzájárulása mellett, látható gázképződés nélkül bontják a cellulosét és legtöbbnyire szerves festőanyagokat termelnek. A bontási termékek még nincsenek kellőképen felderítve. Az első ily irányú kísérletet *Van Iterson* végezte (1904), aki egy spóranélküli bacteriumot tenyésztett ki, a *Bacillus ferrugineus*-t, amely egy sárga festőanyagot termelő *micrococcussal* symbiosisban bontja a cellulosét. Ezen időponttól kezdve nagyon sok aerob bacteriumot találunk leírva az irodalomban, amelyek tiszta tenyészete legtöbbször sikertelen maradt, vagy pedig nem fogadhatók el teljes kritikai meggondolás után cellulosebontóknak. Így *Kellermann* és utána nagyon sokan a cellulosebontó bacteriumok izolálására oldatból kicsapott, ú. n. precipitált celluloseból készült ágárt használtak, melyeket azután egyéb normális táptalajokon tovább tenyésztettek és írtak le. Mindezen bacteriumok azonban visszaoltva cellulosera nem növekedtek, amit *Kellermann* és társai azzal magyaráztak, hogy a mesterséges kultúrában elvesztik a bacteriumok cellulosebontó képességüket. *Pringsheim* vonta először kétségbe ezen bacteriumok valódiságát. Az izolálással járó nehézségek az ilynemű munkálatok elvégzését nagyon megnehezítik, annál inkább, mert a celluloserost a mikroszkópi vizsgálatra, átlátszatlansága miatt *egysejtkultúra* előállítására alkalmatlan.

Bokor legújabb vizsgálatai szerint a cellulosebontóképesség (a specifikus enzymtermelés) genotypikus tulajdonság, amely nem vész el a mesterséges tenyésztés útján, épen azért csak azon bacteriumokat fogadhatjuk el cellulosebontóknak, amelyek tekintet nélkül milyen táptalajon tenyésztettek ki, visszaoltva celluloserost-siliciumgelre a cellulosét quantitativ kimutatható meny-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

nyiségben elbontani képesek. *Bokor* ezen aerob bacteriumokat physiologiai tulajdonság alapján két csoportra osztja:

1. amelyek csak cellulosen növekednek;

2. amelyek más táptalajon is tenyésznek, de visszaoltva cellulosera tovább növekedni képesek.

Közvetlen a bacteriumok után említhetjük meg 1919-ben *Hutchison* és *Clayton* által felfedezett *Spirochaeta cytophaga*-nak nevezett organizmust, amely a későbbi kutatások során, mint az egész világon elterjedt és nagyon hatékony cellulosebontónak bizonyult. Nagyon bonyolult életkörfolyamatot állapítottak meg róla, amely szerint a cellulosebontást a Spirochaeta alak végezte, míg a fajfenntartást egy coccus alak, amely a Spirochaeta alakból fejlődött, biztosította. *Bokor* vizsgálatai alapján ez az organizmus *Mycococcus cytophagus* nevet nyert és morphologiai tulajdonságai alapján a sugaras gombák csoportjába tartozónak bizonyult. Az erdő talajában és a szántóföldeken úgyszólván egész Európában el van terjedve és egyik legfontosabb cellulosebontó mikroszervezet a gombák mellett, nemcsak a mező, hanem az erdő talajában is.

Aerob cellulosebontó bacteriumok egyidejű denitrificatiós folyamatok mellett. *Van Iterson* észrevette, hogy bizonyos becteriumok nitrátok jelenlétében a cellulosét elbontani képesek. Mivel tiszta tenyészetük nem sikerült, *Van Iterson* után sokáig az a nézet uralkodott, hogy a nitratoknak aerob viszonyok és O_2 egyidejű felszabadulása mellett nitrogenné történő reductioját és a cellulosebontást egy és ugyanazon bacterium végzi, miért is denitrificáló,*) cellulosebontó bacteriumoknak nevezték és az anaerob csoportba sorozták őket. *Groenewege (1920) vizsgálatai szerint azonban ez a folyamat két bacteriumnak symbiotikus együttműködése folytán jön létre, amelyek közül az egyik a nitratot reducálja és a felszabaduló O_2-t a másik ugyanúgy hasznositja, mintha levegő oxygenje volna.* Ennélfogva ezeket mint külön csoportot a cellulosebontásnál el kell ejtenünk, annál is inkább, mert *Groenewegenek* sikerült mindkét bacteriumot tiszta tenyészetben megfigyelni, amikor is a cellulosebontó bacterium aerobnak bizonyult. A bomlás végső termékei N_2, CO_2 és H_2O. Szerepük a talajban nincs egészen tisztázva.

*) A denitrificatió fogalmát el kell különítenünk a nitratreductió fogalmától, bár mindkettő reductiós folyamat, a végső termék azonban az elsőnél szabad nitrogen, míg a másodiknál ammonia. Az első folyamatnál természetesen az energianyereség sokkal nagyobb, mint a másodiknál.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Vibriók. A bacteriumokkal közel egyenlő nagyságú félhold alakúan egy oldalt görbült szervezetek, amelyek a cellulosét festőanyagok egyidejű képződése mellett gelatinaszerű átlátszó anyaggá változtatják. A színképzés alapján öt fajtát különböztethetünk meg, amelyek a talajokban nagyon hatékonyak.

A sugaras gombák csoportjából kevésszámú szervezet bizonyult cellulosebontónak és számottevő szerepet azok sem játszanak. A csoport fontosságát az újabban idesorolt, fent már említett *Mycococcus cytophagus* adja meg.

A cellulose gombák által való bontása. Tiszta, tehát lignin anyagokkal nem incrustált cellulosét nagyon erősen bontják elegendő N-tartalmú táplálék esetében a penészgombák, így az *Aspergillus*-fajok *(A. niger, A. Wentii, A. oryzae)*, a *Penicillium*-fajok. Ezeken kívül egyéb gombáknak (főleg az *Ascomycetes*-ek és *Basidiomycetes*-ek osztályába tartozók) egész légiója ismeretes, amelyek a természetben parasita vagy saprophyta módon a cellulosét bontják, amelyek közül különös fontossággal bírnak az erdő talajában a *Trichoderma, Monilia, Trichothecium* stb. fajok.

Az elfásodott cellulose bontásánál kétféle folyamatot különböztetünk meg *C. Wehmer* és *R. Falck* után: a *destructiót* és a *korroziót*. A *destructiót* okozó főbb fajok a *Merulius, Coniophora, Lenzites, Poria* stb. A sejtfalakat a tér három irányában támadják meg és egyenletesen chemiailag megváltoztatják és a fának kockaalakban való szétesését okozzák. A fa szerkezete teljesen felbomlik; elsősorban a cellulose tűnik el és a ligninanyagok maradnak vissza. A *korrozió* esetében a gombafonalak az egész fát befonják és az incrustaló anyagokat feloldják, illetőleg szétroncsolják; a fa állománya nem változik meg, szerkezete nem esik össze, a súlyveszteség nem számottevő. Itt tehát először a ligninanyagok használtatnak fel, míg a cellulose visszamarad, amelyet azután a többi cellulosebontó organizmus tovább bont. A korroziót okozó gombák szintén javarészt a Basidiomycetesekhez tartoznak *(Fomes annosus, Trametes radiciperda, Telephora perdix, Trametes pini* stb.).

Röviden összefoglalva: az elfásodott anyagok elbontásának vegyi módja két úton mehet végbe: 1. átalakulás sötét, szénben gazdagabb vegyületekké, amelyeket huminanyagok néven foglalhatunk össze; 2. továbbá cellulosévá. Döntő befolyást gyakorol a gomba fajtája.

Mindkét folyamat rendkívül fontos a természet háztartásá-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

ban, mivel segélyükkel az elfásodott anyagok visszakerülnek az anyagok körfolyamatába. Eddig ugyanis még bacteriumokat nem ismerünk teljes bizonyossággal, amelyek a cellulosét a lignin-anyagok kötelékéből kioldani képesek lennének. A destructiós folyamatot más néven *humificatiós* folyamatnak is nevezhetnénk, mivel végső termékei az eddig még közelebbről meg nem határozott „humusz" gyűjtőnév alá tartoznak chemiai sajátságaik alapján. A korrozió útján felszabadult cellulose pedig a többi organizmusnak szolgálhat további energiaforrásul.

A thermophyl bacteriumokat a legutolsó években vizsgálták meg behatóbban. A legtöbb közülük 55—65 C° között fejti ki a legintensivebb működését. Általában legjobban anaerob körülmények között működnek, de aerob viszonyok mellett is megélnek, bár ez utóbbi esetben cellulosebontó képességük gyengébb. Kitenyészthetők a földből, tehén- és lótrágyából 60 C°-nál. A cellulose bontásánál annál élénkebben működnek, minél kevesebb oxygennel rendelkeznek, miután ilyenkor a cellulose szétbontásánál felszabaduló oxygent használják el a lélekzésnél. A cellulose bontásánál általában itt is H_2, CO_2, CH_4, azután zsírsavak (főképen ecet- és hangyasav) keletkeznek. Legújabban *Langwell* és *Hind* egy cellulosebontó bacteriumot találtak, amelyet legjobban lótrágyából lehet isolálni, de úgylátszik másutt is előfordul. Ezek a bacteriumok szükség esetén sulfatokat is reducálnak. 60—65 C°-nál tenyésznek legjobban és a cellulose bontásánál H_2-en, methanon és CO_2-on kívül még C_2H_5OH-t, ecet- és tejsavat is képeznek. Egy tonna anyagból 30 m^3 gázt és 550 liter folyékony melléktermeket képeznek.

Ezeknek a bacteriumoknak a jövőben valószínűleg a celluloseból való mesterséges zsírsav és alkohol gyártásánál is szerepük lesz.

Methanfejlesztő bacteriumok. Ezek a bacteriumok főleg akkor lépnek működésbe, amikor a cellulose bomlása anaerob viszonyok között történik. Különösen jellemző ezen folyamat a cellulosenak víz alatt való bomlására. Ilyenkor a fejlődő methangáz buborékok alakjában jut a víz felszínére. Ezeket a bacteriumokat különösen *Omeliansky* tanulmányozta behatóan. A methanos erjedésnél főkép methan, CO_2, zsírsavak (főleg vajsav, de amellett hangya-, ecet- és propionsav is) keletkeznek, melyeknek arányszáma kb. a következő: 43·5% CO_2, 6·5% methan és 50% zsírsav. A cellulose methanos erjedése a következő egyenlet szerint történik:

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

$$(C_6H_{10}O_5)\,x + (H_2O)\,x = (C_6H_{12}O_6)\,x$$
$$C_6H_{12}O_6 = 3C_2H_4O_2$$
$$C_6H_{12}O_6 = 3C_2H_4O_2$$
$$C_6H_{12}O_6 = 3CH_4 + 3CO_2$$

vagy hydrogenfejlesztő bacteriumok esetén:

$$C_6H_{12}O_6 + 6H_2O = 6CO_2 + 12H_2$$

Általában a methanfejlesztő mikroorganizmusokat a hydrogenfejlesztő bacteriumoktól mesterséges kultúrákban elég könnyen el lehet választani, ha pl. a tenyészeteket 80 C°-ra felmelegítjük, mire a methan bacteriumok működése meggyöngül, vagy pedig egyszerűen úgy, ha az in vitro anaerob feltételek mellett létesített tenyészeteket ismételten átoltjuk, amikor viszont a hydrogen bacteriumok maradnak fokozatosan el.

Az állatok bélrészeiben az odajutott cellulosét az újabb vizsgálatok szerint úgylátszik szintén bacteriumok bontják, a tiszta fermentativ hatásoknak pedig nagyon kevés szerep jut. Ennélfogva tehát a növényevő állatok cellulose emésztése úgyszólván kizárólag ezen állatok gyomrának és beleinek gazdag cellulosebontó bacteriumflórájára vezethető vissza. Ilyen bacteriumok pl. a *Bacillus methanigenes*, amely methan erjedést idéz elő és a *Bacillus fossicularium*, amely hydrogen erjedést idéz elő. Ebből a szempontból a leggazdagabb bél- és gyomorflórával a kérődző állatok rendelkeznek, míg a *Carnivorák* és az *ember* belében úgyszólván teljesen hiányzanak és ezért ez utóbbiak ürülékében a cellulose majdnem bontatlanul jut ki.

Hydrogenfejlesztő bacteriumok. Ezek rendszerint a methan bacteriumokkal közösen jelennek meg s őket az előbb vázolt módokon lehet az előbbiektől elválasztani. Működésük a methan bacteriumoknál részletezett chemiai egyenletek szerint megy végbe.

A hydrogen erjedésnél kb. 4% H_2, 29% CO_2 és 62% zsírsav keletkezik.

Cuvine újabban az emberi bélben a *Bacillus cellulose dissolvens* nevű mikroorganizmust tenyésztette ki, amely a cellulosét CO_2, H_2, C_2H_5OH, $CH_3—COOH$, $CH_3—CH_2—CH_2—COOH$ és még barna festőanyagra bontja. Általában e két bacteriumfaj tiszta kitenyésztése igen nehéz, miután valószínűleg a cellulosét csak több bacteriumfaj közös működése képes felbontani. Különösen megnehezíti a tiszta tenyészeteket a nagymérvű savképződés, amelyet hosszabb ideig tartó kísérleteknél $CaCO_3$-al kell kötősíteni.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A cellulosenak fermentek által való bontása. Újabb vizsgálatok mutatják, hogy a Helix pamatia nevű csiga emésztő szerveiben egy fermentum keletkezik, amely a *csiga cellulase* elnevezést nyerte, miután a természetes cellulosét in vitro felbontani képes. A csigák cellulose-emésztését ez a fermentum végzi. Ez a megállapítás még mindenesetre felülvizsgálatra szorul steril kísérletek útján.

A cellulose bontásának jelentősége a talaj biologiája szempontjából. Az előzők folyamán láttuk, hogy a cellulosebontó bacteriumok tevékenysége és az egyéb mikroorganizmusok életműködése között szoros összefüggés van. Az előbbiek ugyanis az életműködésükhöz szükséges energiát szénhydrátok elégetése útján nyerik. Természetesen ebből a célból a legjobban felhasználható anyagok a különböző vízben oldódó cukrok lennének. Minthogy azonban cukrokkal a talaj csak a legkivételesebb esetekben rendelkezik, nyilvánvaló, hogy ezek a bacteriumok energianyerés szempontjából azokat a szénhydratokat fogják felhasználni, amelyeket a talajban a legnagyobb mennyiségben találnak. Ez az anyag a bomlásnak indult cellulose.

Amint tudjuk, a természet háztartásában, mint pedig a talajok mesterséges trágyázásánál, úgy a nitrificaló, mint pedig a denitrificaló bacteriumok szerepe rendkívül fontos. A nitrificaló bacteriumok egyrészt a talajba mesterségesen juttatott ammoniasókat, másrészt pedig az organikus anyag bomlásánál fejlődő ammoniákat nitratokká oxydálják. De az ilymódon keletkezett nitratokat a denitrificaló bacteriumok különösen akkor, ha a talajban túlságos nedvesség következtében anaerob viszonyok uralkodnak, nitritekké, illetőleg szabad nitrogenné alakíthatják át, amely utóbbit a növény többé felhasználni nem tud. Ennek a két ellentétes folyamatnak közvetlen szabályozása mesterséges eszközökkel teljes mértékben még nem lehetséges. Azonban, amint tudjuk, a növény nitrogenfelvétele szempontjából még a levegő szabad nitrogenjét közvetlenül megkötő bacteriumok is nagy fontossággal bírnak. Ezeknek a nitrogenkötő bacteriumoknak egyik legfontosabb energiaforrása a talajban lévő cellulose. Minthogy azonban ezek a bacteriumok a cellulosét közvetlenül felbontani nem tudják, valószínű, hogy akkor, amikor a cellulosenak más bacteriumok által való bontásánál átmenetileg cukrok képződnek, ezeket használják fel energiaforrásul. Természetes dolog, hogy ez utóbbi esetben a cellulosenak az elbontása sokkal tökéletesebb és gyorsabb lesz, mint hogyha csak a cellulosebontó bacteriumok végeznék az elbontásnál keletkező összes cukroknak utolsó fokig való leépítését.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A cellulose gazdasági jelentősége. A cellulose a gazdasági életben rendkívül fontos szerepet játszik, mert az állatok etetésére használt tápanyagok összetételében a cellulose jelentékeny mennyiséggel szerepel. Ezekben azonban a cellulosenak oly állapotban kell lennie, hogy az állat könnyűszerrel átalakíthassa, megemészthesse és így testének fenntartására fordíthassa.

A cellulose átalakulását a növényevők gyomrában és belében előforduló bacteriumok segítik elő. Ha tehát a természetes cellulosét incrustaló anyagok veszik körül, ezek megnehezítik a bacteriumoknak a cellulosehoz való hozzáférését és ily esetben a cellulose megemésztetlenül hagyja el a gyomrot. Azért az ilyen tápanyagokból az incrustáló anyagokat előzetesen el kell távolítanunk. Már a világháború előtt foglalkoztak ezen gondolattal egyrészt azért, hogy ilymódon a takarmányok tápértékét emeljék, másrészt, hogy az eddig nem használt cellulosetartalmú anyagokat etetésre fel tudják használni. A világháború, a nagy takarmányhiány miatt, a cellulose emészthetőségének emelésével nagyban foglalkoztak. *Beckmann* kutatásai szerint különböző módon tárják fel a cellulosét. Így, ha szalmát 1%-os NaOH-al 50 C°-nál két órán át főzzük, sikerül az incrustáló anyagokat annyira eltávolítani, hogy a szalma cellulosejának 80%-a emészthetővé lesz. A szalma feltárását mésszel is végzik, azonban az emészthető celluloseszázalék így kisebb, azonkívül a keletkezett és el nem távolítható ligninsavas calciumot, mint felesleges anyagot veszi be az állat. A háborúban feltárt fát is nagyban használták fel lovak etetésére elég jó eredménnyel.

A cellulose felismerése. A cellulose chlorcinkjoddiddal ibolyaszínű, jódoldattal pedig conc. H_2SO_4 jelenlétében kékszínű reactiót ad.

A lichenin (tartalék cellulose). Structurája ismeretlen. Ez a polysaccharid tulajdonképen tartalék tápanyag, azonban szerkezetileg igen közel áll a cellulosehoz.

Előfordul a Cetraria islandicában, Evernia vulpinában, az Usnea barbatában, de más növényekben is elő kell fordulnia, mert más növényekből is sikerült a lichenase enzymet leválasztani, amely a lichenint bontja.

Nyerhető az islandi zuzmóból, ha azt először alkohollal, aetherrel és szódaoldattal kezeljük és azután forró vízben kifőzzük; a kihülés után kocsonyaszerű anyag válik le. Tisztítás

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

után a lichenin fehér por alakjában nyerhető, amely forró vízben tisztán oldódik.

Ha a lichenint 240 C°-nál glycerinben hevítjük, úgy ennek a polysaccharidnak az alapvegyületét, a *lichosant* nyerjük, amely a licheninből 30% mennyiségben kapható és hideg vízben elég jól oldódik. Az acetolysisnél *octacethylcellobiose* képződik belőle.

A lichenin hydrolyzisénél glycose, míg ecetsavanhydriddel való acetolysisénél cellobiose képződik belőle.. A cellulosétól elsősorban abban különbözik, hogy különböző *lichenase* enzymek hatására könnyen elcukrosodik, ezzel szemben a cellulose nem változik meg. Ilyen lichenase a Helix pomatia nevű csiga májváladékában, nemkülönben a csirázó búzában, zabban, kukoricában, babban, spenótban fordul elő úgy, hogy ez az enzym a legelterjedtebb enzymek közé tartozik a növényvilágban.

A lignin. A tiszta cellulose a növényekben csak a fiatal sejtfalakban található meg és a sejt öregedésével a cellulose más polysaccharidokkal, úgynevezett hemicellulosékkal keveredik, mely keveréket úgynevezett incrustáló anyagok vesznek körül, amelyek ilymódon a sejtfalat elfásítják és a cellulose és hemicellulose keveréket a külső behatások ellenében védik. Az incrustáló anyagokat lignin név alatt foglaljuk össze és valószínűleg a cellulose methylezése és esterezése folytán jön létre, szerkezete azonban még távolról sincs tisztázva.

A lignint egyesek aromás vegyületnek, míg mások alifás szerkezetűnek minősítik. Az eddigi kutatások a kérdést azonban még nem tisztázták. *Klason* szerint a lúcfenyő lignin α és β ligninből áll. Az α lignin két molekula coniferyl aldehyd condensatiojával keletkezik, míg a β lignin egy molekula coniferyl alkoholból és egy molekula kávésavból keletkezik.

Hogy a ligninben milyen gyökök és csoportok fordulnak elő, az még nincs egészen tisztázva. Egész biztos, hogy a ligninben methoxyl ($O—CH_3$) gyökök találhatók és ezekből a gyökökből képződik a fa száraz lepárlásával a faszesz. Hogy azonban ecetsav gyökök fordulnának elő a ligninben, az nem biztos, miután ecetsav úgy a cellulose száraz lepárlásánál, mint más cukrok lepárlásánál is keletkezik.

A lignin a kálilúggal való olvasztásánál szintén különbözik a cellulosétól, amennyiben a ligninből aromás vegyületek, a celluloseból oxalsav keletkezik. Különösen pyrocatechin képződik a ligninből protocatechu savon keresztül.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Fischer és *Schwader* igen sok kísérletezéssel bebizonyítottnak vélik azt az állításukat, hogy a barna és fekete szenek a fa ligninjéből veszik eredetüket, amit azzal kívánnak igazolni, hogyha a lignint és cellulosét nyomás alatt destillálják vagy oxydálják, akkor egész más termékek keletkeznek. A szén képződésének ez az elmélete azonban azáltal dőlt meg, hogy *Schwalbe* és *Schepp* a tengervízben előforduló sók közreműködésével relativ alacsony hőmérsékletnél fát és cellulosét hydrolyzáltak és vizet vontak el belőlük, amire kitünt, hogy ezen sók jelenlétében a cellulose és a fa igen gyorsan elszenesedik. Tehát a celluloseból is képződhet szén és igen valószínű, hogy a subtrópikus erdőségek cellulosája, amelyből a szén keletkezett, a tengervíz alá kerülve, a benne lévő sók hatása alatt elszenesedhetett. Viszont egész biztos, hogy a fa lignintartalma nagy befolyással van a szén jellegére.

A lignin csak a Cormophytáknál kezd a növényvilágban fellépni, míg a Myxophytáknál, Schizophytáknál, Zygophytáknál, Phaeophytáknál, Rhodophytáknál, Euthallophytáknál teljesen hiányzik. A Cormophyták már gyökérre, törzsre és levélre tagozódnak és náluk lépnek fel a növényvilágban először a ligninanyagok. Azonban ezeknél is a legfiatalabb részekben a sejtfal ligninmentes, azonban az incrustativ anyagok képződése már igen korán következik be.

Legkorábban fásodnak el *Burgerstein* szerint a növényekben az edénynyalábok fás részeinek libriform sejtjei és a faparenchym, azután a háncsrostok és csak a legvégén a bél. A növényekben a ligninfelhalmozódás legerősebb a növények törzsében és különösen erdei fáinkról igen sok vizsgálat mutatja a ligninanyagok elhelyezkedését. Az ú. n. fás növényekben legerősebben fásodik a *farész* (xylem), míg a háncsrész (phlöem) elemei csak mérsékeltebb mértékben fásodnak el. Az erdei fáink lignintartalma 20—30% között váltakozik és túlnyomórészt 25—28% körül van. A lignintartalom ugyanannál a fanemnél is igen eltérő lehet és *Euler* több mint 100 analysis eredményeképen kimutatta, hogy a lúcfenyőnél a ligninértékek a kor és fa különböző részei szerint eltérőek, azonban a törzsben 25—33 százalékot, míg az ágfában 36·5%-ot értek el. A levelekben is találtak lignint, így különösen a Coniferák tűiben sok a lignin.

Tropek lehullott bükkfalevelekben az organikus anyagnak 48%-át ligninnek határozta meg.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Hogy az élő növény képes-e arra, hogy a beraktározott lignint újból feloldja, az még kellően bebizonyítva nincs.

A fában a ligninből egész 30%-ig terjedő mennyiség található és a papirgyártásnál a fának NaOH-al és sulfittal való főzése azt a célt szolgálja, hogy a lignint a celluloseból eltávolítsa, mely így a sulfit- és natronlúgba kerül. A lignin úgy a sulfit-, mint a natronlúgból előállítható. A sulfitlúgból azáltal, ha azt *Klason* szerint β naphthylaminchlorhydrattal kezeljük, amikor α és β ligninsulfosavak válanak le. A sulfitlúgból a ligninanyag még úgy is leválasztható, ha az oldatot NaCl-al kisózzuk, mire a lúgban lévő ligninmennyiségnek majd a fele válik le.

Ha a natronlúgból választjuk le a lignint, úgy azt savval neutralizálni kell; ezen eljárással *Hägglund* szerint 21·6% lignint nyerhetünk a fa feldolgozott súlyára vonatkoztatva. Az ilymódon nyert ligninkészítményeket alkaliligninnek nevezték el. Igen kiadós ligninmennyiségek nyerhetők, ha *Hägglund* szerint 100 gr. fűrészport 2·5 liter 1·225—1·3 fajsúlyú sósavval kezelünk 0 C°-nál 15 percen keresztül. A sósav tudniillik a fában a cellulosét elcukrosítja, míg a ligninanyagok változatlanul visszamaradnak. Az ilymódon nyert lignint addig kell mosni, míg a chlorreactio megszűnik. A különböző módokkal nyert lignin lemérhető és így meghatározható a különböző fák lignintartalma. Így *König* és *Becker* 1% sósavval a különböző fafajoknál a következő lignintartalmakat nyerték: Nyír 23·54%, bükk 22·07%, éger 25·95%, kőris 26·71%, nyár 22·14%, fűz 25·06%, feketefenyő 29·94%, erdeifenyő 29·52% lignintartalommal bírtak.

A különböző módon nyert ligninkészítmények elemi analyzise azt mutatta, hogy az eredmények nagyjában egyeznek. Így a kénsavas ligninben, amelyet *Klason* lúcfenyőből nyert, 66·67 és 63·97% carbon, 5·49 és 5·32% hydrogen és 14·47% ($O—CH_3$) methoxylgyök volt kimutatható.

König a jegenyeligninből*) 64·86% C-t, 4·86% H-t és 16·4% methoxylt nyert, míg a bükkfaligninben 65·08% carbont, 4·97% hydrogent és 17·4% methoxylt mutatott ki.

A *Willstätter* szerint előállított sósavas ligninben, ha lúcfenyőből készítették, szintén volt 60·6—65·47% carbon, 4·5—6·6% hydrogen és 12·6—14·67%-ig methoxyl.

A ligninanyagokra jellemző, hogy különböző primaer aromás aminokkal, így α naphtylaminnal, β naphtylaminnal, benzidinnel igen élénk narancssszínű, sósavas vagy kénsavas anilinnel

*) Abies alba.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

élénk sárga színreactiót adnak. Secundaer aromás aminokkal, így indollal, skatollal, carbazollal cseresznyevörös színreactiókat adnak. Különböző phenolokkal és naphtolokkal szintén igen élénk reactiót adnak. Így orcinnal sötétvörös, phloroglucinnal ibolyavörös színreactiót. Az utóbbiból készül a *Wiesner*-féle ligninreagens.

Pectinanyagok. A pectinanyagok abban különböznek a cellulosétól, hogy kocsonya vagy nyálkás szerkezetűek. A sejtfal közép lamellájának túlnyomó részét ezek képezik.

Ma *Ehrlich* munkáinak alapján tudjuk, hogy a pectin alapját egy tetragalacturonsav képezi, amelynek hydrolyzisénél négy molekula galacturonsav $[COOH(CHOH)_4 \overset{H}{\diagup} C{=}O]$ keletkezik. Ez a tetragalacturonsav a pectinanyagokban arabanokhoz és *d* galactoséhoz kapcsolódik.

Így *Ehrlich* a cukorrépa pectinjét tüzetes vizsgálat alá vette, amikor kitűnt, hogy a répából extractioval 40% mennyiségben egy úgynevezett *hydropectin* volt nyerhető, amely a forró víz hatása alatt keletkezett az oldhatatlan pectinból. Ez a hydropectin 70%-os alkohol által bomlik és belőle a pectinsavnak Ca, esetleg Mg sója és egy könnyen oldódó araban válnak le. Az araban a pectinnek 25—35%-át képezi és arabinoseanhydridekből épült fel. A pectinsav Ca és Mg sója a hydropectinnek 65—75 százalékát alkotja. A pectinsav teljes hydrolyzisénél 64·8% galacturonsav, 12·8% ecetsav, 13·1% galactose, 11·7% arabinose, 6·7% methylalkohol képződött.

A pectinanyagokat a *pectinase* enzym bontja. Pectinanyagok alatt *Fellenberg* azokat a vízben kolloidálisan oldható és alkohol által kicsapható anyagokat érti, amelyek a gyümölcsök nedvében fordulnak elő, ahol a gyümölcs érése alatt a protopectinből képződnek és bizonyos körülmények között gyümölcs gelléet alkotnak. A pectin reversibilis kolloid, mely a vízzel megduzzad, csirizt képez és forró vízben feloldódik. Az oldatból az alkohol kicsapja. Egy sereg bacterium, mint pld. a *Bact. coli, Bact. typhi, Bact. fluorescens, Bact. subtilis, Bact. mesentericus, Bact. mycoides,* azután a *Bact. phytophthorum* és a *Bact. carotovorum* képesek arra, hogy a pectinanyagokat a pectinase közbejöttével elerjesszék. Ilyenkor a melléktermékek cukrok, amelyek közül leggyakoriabbak a galactose és az arabinose.

Amint tudjuk, a pectinanyagok a celluloseval keveredve képezik a növények sejtfalát. Különösen az elsődleges falrész-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

let (primaer membran) és a sejtek ú. n. közép lemeze (Mittellamelle), amelyek az egymás mellett fekvő sejteket közvetlenül összekapcsolják, állanak túlnyomórészben a cellulose molekulák közé berakódott pectin molekulákból. Ennek a falrészletnek a pectinerjedés útján való oldása a növényi rostok (kender, len) mesterséges feldolgozásánál nagyon fontos szerepet játszik. Az illető növényi részeket ugyanis vízbe áztatják és ezáltal a pectint elerjesztik, amely vajsav, ecetsav, CO_2 és hydrogen képződése mellett bomlik, azonban átmenetileg hydrolyzis folytán cukorrá alakul át. Ugyanezen réteget bontják a mikrotechnikában a sejtelemek szétválasztásánál (maceratio) $KClO_3$ és conc. HNO_3-al.

Ezen erjedési folyamat valószínű menetét a következő egyenlet mutatja (ha feltételezzük, hogy a hydrolyzisnél galactose jelentkezett):

$$3C_6H_{12}O_6 + 6H_2O = C_4H_8O_2 + 3C_2H_4O_2 + 8CO_2 + 14H_2$$

Erős pectinerjesztő a *Granulobacter pectinovorum.*

Hemicellulosék. Valamikor azt hitték, hogy a fában az el nem fásodott sejtfalak csak celluloseból állanak, azonban *Schulze* vizsgálatai ezt megcáfolták, mert ő kimutatta, hogy a sejtfal ezenkívül még a legkülönbözőbb complex polysaccharidokat is tartalmazza kisebb mennnyiségben, amelyek azonban ellentétben a celluloseval, tartalék tápanyagként is szerepelhetnek és őket a növény el is cukrosíthatja. Ezeket a polysaccharidokat, amelyek vízben nem, vagy csak igen nehezen oldódnak és amelyek savak hatása alatt hydrolyzist szenvednek és hexosékra, azután pentosékra bomlanak, *Schulze hemicellulose* név alatt foglalta össze. Ezek a hemicellulosék mannoseból, galactoseból, arabinoseból és xyloseból épülhetnek fel és jellemző reájuk, hogy a celluloseval szemben már gyenge savak által hydrolyzist szenvednek és 300 C°-nál gylcerinben feloldódnak. Képződésük újabb vizsgálatok szerint úgy történik, hogy az assimilationál keletkezett cukor nagy része nem keményítőalakba megy át, hanem hemicellulosék alakjában berakódik a sejtfalba. Újabb analyzisek igazolják, hogy a növényvilágban nagyon el vannak terjedve és a növényi magvakban, de az alacsonyabb rendű növényekben is előfordulnak, így pld. az erjesztősejtek sejtfala túlnyomórészt hemicellulosékból épült fel. Enzymek, amelyek a növényekben, azután egyes csigák belében fordulnak elő, a hemicellulosékat elcukrosítják. Közös tulajdonságuk, hogy nincs reducáló képességük.

A hemicellulosékat felosztjuk mannanokra, galactanokra, pentosanokra és hexopentosanokra.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

M a n n a n o k. Ezek a hemicellulosék a hydrolyzisnél igen nagy mennyiségben mannosét képeznek, de más hexosét, pld. fructosét is tartalmazhatnak.

Az Angiospermák fájában nem fordulnak elő, de annál több van belőlük a Gymnospermák között, ahol 12 Conifera fájában már kimutatták őket.

Igen nagy mennyiségben fordulnak elő a mannanok maghéjakban, így pld. Phytelephas macrocarpa R. P., Phoenix dactylifera L. pálmafélék termésének, az úgynevezett kődiónak héjjában.

Ha a hemicellulosék hydrolyzisnél a mannosen kívül galactosét is adnak, akkor ezek a *mannogalactanok.*

A g a l a c t a n o k. Ezek olyan hemicellulosék, amelyek hydrolyzisénél túlnyomorészt galactose képződik.

Ezek közül egyesek forró alkaliákkal szétbonthatók, mások meg ilymódon nem bomlanak.

Ilyen galactanok különösen a Leguminosékban vannak igen elterjedve.

A p e n t o s a n o k. Ezek olyan hemicellulosék, amelyek túlnyomórészt pentosékból épülnek fel. Xylanokra, arabánokra és araboxylanokra osztjuk őket.

A xylanok a Fagus silvatica, a fenyőfélék és a cseresznyefa fájában, azután a korpában és a szalmában fordulnak elő. A hydrolyzisüknél *l* xylose keletkezik.

A xylanok methan erjedésen mehetnek keresztül, amikor belőlük CH_4, CO_2 és ecetsav képződik. A Helix pomatia és Helix aspera nevű csigákban, azután különböző fát rágó bogarak lárváiban egy enzym fordul elő, amely a xylant szétbontja.

Az arabanok hydrolyzisénél túlnyomórészben *l* arabinose keletkezik.

Az araboxylanok hydrolyzisénél arabinose és xylose keletkezik. A pentosanok a hexosetartalmú polysaccharidokból keletkeznek és pedig olymódon, hogy a hexosealdehyd csoportja le van kötve és ezáltal intact marad, míg a szénlánc ellenkező végén egy OH-gyök oxydálódik és CO_2 alakjában távozik el. Ilymódon *d* glycoséból *l* xylose és *d* galactoseból *l* arabinose keletkezik.

A hexosepentosanok lehetnek galactoarabanok, glycoarabanok, galactoxylanok és glycoxylanok. Ezek a polysaccharidok még nincsenek kellően vizsgálva.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Növényi gumik és nyálkák. A növényi gumik és nyálkák beteg vagy sebzett növényi részekből képződnek. A gumik sem a pectinanyagtól, sem pedig a nyálkáktól élesen nem választhatók el. A gumianyagok ragacsos, nyúlós szerkezetűek és cukrokból épülnek fel. Ezek a cukrok az arabinose, a galactose, ritkábban a xylose, azután van bennük galacturonsav és methylalkohol. A növényi nyálkáktól abban különböznek, hogy a gumik sokszor könnyen oldódnak, míg a növényi nyálkák csak felduzzadnak. A gumik alkaliákban könnyen oldódnak. 50%-os alkohol azonban kicsapja őket. Hogy az egyes gumianyagok mennyi galactosét tartalmaznak, látható abból, hogy salétromsavval való oxydatiójuk után igen nagy mennyiségű nyálkasav keletkezik. A kifolyó gumiban az elroncsolt sejtfalak maradványai is megtalálhatók úgy, hogy biztosra vehető, hogy a gumik a sejtfalból képződnek physiologiai okok miatt.

A legjellegzetesebb növényi gumi a *bassorin-* vagy *tragant*-gumi, amely Astragallus-fajokból származik. A bassorin alkakaliákban oldódik, azonban sósav hozzáadása után a bassorin nem csapódik ki. A hydrolyzisnél belőle arabinose, xylose, fukose és galacturonsavas methylester képződik.

A gummi arabicumot egyes trópikus Acacia-fajokból nyerik. A hydrolyzisnél *l* arabinosét és *l* galactosét ad. Vízben kolloidálisan oldódik és a növényi származása szerint jobbra vagy balra forgató lehet.

A gummi arabicumot az arabinsav Ca sójának tartják.

A cseresznyegumi a cseresznye-, szilva-, mandula-, barackfák megsebzett részein képződik. Csak részben oldódik vízben és hydrolyzisénél arabinose, galactose, galacturonsav képződik, miközben az arabinose a hydrolyzis termékeinek 50%-át képezi.

A növényi nyálkák különböző helyekről eredhetnek a növényből. Így ismerünk membran, zuzmó, alga és bacterium nyálkákat.

Ezek a vegyületek még csak igen kevéssé ismeretesek és valamennyi azzal a közös tulajdonsággal bír, hogy nyálkás szerkezetűek. *Tschirch* valódi nyálkáknak azokat nevezi, amelyek salétromsavval nyálkasavat adnak, míg chlorcinkjóddal sárga vagy barna színreactiót mutatnak. A növényi nyálkák hydrolyzisénél glycose, fructose, mannose, xylose és methylpentosék mutathatók ki. A legjobban megvizsgált növényi nyálka a len magjá-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

nak nyálkája, amelynek hydrolyzisénél galacturonsav, glycose, arabinose és xylose keletkezett.

Nitrogentartalmú polysaccharidok.

Chitin. Ez a polysaccharid az Arthropodákban, Molluskákban, Brachyopodákban, Bryozoákban, bogarakban, gilisztákban és egyes bacteriumokban is előfordul. Az újabb vizsgálatok szerint a gombák (Fungi) sejtfala szintén túlnyomólag chitinből áll. (*Winterstein, Gelson, Hoppe, Seyler* stb.) Igen tiszta állapotban a chitin a cserebogár szárnyaiban, azután a tengeri rákokban található meg. A chitin vízben és többi szerves oldószerekben egészen oldhatatlan, szintén úgy rézoxydammoniában. Nagy az ellentállása concentrált alkaliák és híg savakkal szemben. Concentrált sósav a chitint elszappanosítja és felbontja, miközben glycosamin keletkezik.

A tiszta chitint a Crustaceák páncéljából készítik, amikor a páncélt egy néhány napon keresztül először híg sósavval, azután 10%-os kálilúggal kifőzik.

Ha a chitint savakkal hydrolyzáljuk, akkor a chitin egészében glycosaminra és ecetsavra bomlik. Az ecetsavgyökök a chitinben részben a nitrogen elemhez kapcsolódnak. A chitinben a glycosamin gyökök a nitrogen atomon keresztül kapcsolódnak, miután a chitin cinkporral való destillatiojánál α methyl N-n*) hexyl pyrrol képződik, ez viszont oly vegyületből áll, melyben két glycosamin gyök N-en keresztül kapcsolódik.

Ha a chitint KOH-al olvasztjuk, úgy belőle ecetsav és chitosan keletkezik, mely vegyület a chitinhez még igen közel áll. A chitosan salétromsav hatása alatt a chitose cukorra alakul át, mely reducáló tulajdonságokkal bír. A röntgenvizsgálatok igazolják, hogy a chitin kristályos test és chitosan sói igen könnyen kristályosodnak.

A chitin az összes, a szervezetekben előforduló merevítő anyagok között a legellentállóbb külső behatásokkal szemben.

A szénhydratok keletkezése és fiziologiai szerepe a növény és állatvilágban.

A szénhydratok a növényben a photosynthezis eredményeképen jönnek létre. Hogy a photosynthezis alkalmával melyik az az első vegyület, amely a fény hatása és a chlorophyll közreműködésével a CO_2-os vízből képződik, arról igen élénk vita

*) normal.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

folyik. *Liebig* szerint a photosynthezis első terméke az oxalsav, ami ellen többek között leginkább az az ellenvetés szól, hogy igen nehezen képzelhető el a szénsavnak oxalsavvá való átalakulása, *miután ez az energetikai folyamat*, az energetikai potenciál csak igen kismérvű emelésével van összekapcsolva.

Igen nagy valószínűsége van azonban *Bayer* elméletének, amelynek alapja az a feltevés, hogy az assimilationál első termékként a formalaldehyd szerepel, amelynek condensatiojával jönne létre a szőlőcukor. Ez az elmélet már 50 éves és vele szemben eddig egy ellentétes jelenséget sem sikerült kimutatni.

A formalaldehyd keletkezésének feltevését nagyon megnehezítette az a körülmény, hogy ez a vegyület az erős növényi mérgek közé tartozik. Sok idevágó vizsgálat után újabban *Klein Gusztávnak* (Wien) sikerült egy rendkívül ügyes chemiai eljárás segítségével magát a formalaldehydet is közvetlenül quantitative kimutatni a zöld növényekben (1925) s ezt követőleg 1926-ban kimutatta azután a formalaldehyd jelenlétét, illetőleg képződését az ú. n. autotroph, tehát a CO_2-t assimilálni képes nitrat és thiosulfat bacteriumokban is.

Úgylátszik, hogy ez az átmenetileg fellépő vegyület a plazmában keletkezése után azonnal átalakul és condensálódik, mielőtt még mérgező hatása érvényesülni tudna. *Klein* vizsgálatainál különösen fontos, hogy neki pld. az autotroph bacteriumoknál közel egyharmadát sikerült felfogni az elméletileg feltételezhető formalaldehyd mennyiségnek. *Klein* eljárásai és eredményei az eddigi legtöbbször qualitativ eredményekkel szemben végre quantitative mutatták ki a formalaldehyd átmeneti keletkezését a photosynthezisnél.*)

Azok az ellenvetések, hogy a CO_2-nek formalaldehyddé való átalakulása az energetikai potentiált túl magasra emelné és azért inkább a photosynthezisnél hangyasav képződik, biologiai szempontból nem helytállók annál is inkább, miután akármilyen is az első primaer productum, belőle az assimilatio végterménye gyanánt cukor keletkezett, tehát a szénsavnak cukorrá való átalakulásánál minden esetben megvan a nagy potentiál emelkedés. Általában az assimilatio lefolyását a

$$H_2O + CO_2 = O_2 + CH_2O \rightarrow 6CH_2O =$$
$$= C_6H_{12}O_6 \rightarrow nC_6H_{12}O_6 - nH_2O \rightarrow n(C_6H_{10}O_5)$$

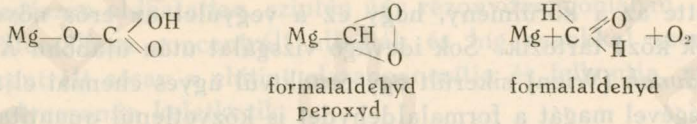
egyenletekkel jelzik. Azonban a valóságban ez jóval bonyolul-

*) Legújabban (1928) *Klein* eredményeit is kétségbe vonták. A vita még nincsen teljesen eldöntve.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

tabb folyamat, amelyre vonatkozólag álljon itt röviden a következő:

Hogy a széndioxyd milyen módon kapcsolódik be az assimilatióba, az még kellőleg tisztázva nincsen. *Willstätter* és *Stoll* szerint a zöld növényben először H_2CO_3 képződik, amely a chlorophyll magneziumához kapcsolódik. ($Mg{-}O{-}C\langle{}^{O}_{OH}$). A kapcsolódás után a fény hatása alatt a szénsav molekulában a vegyértékűségek eltolódnak, miáltal az atomok átcsoportosulnak, ami kétféle módon történhet, vagy perhangyasav, vagy pedig formalaldehyd peroxyd keletkezése által. Az utóbbi esetben a formalaldehyd keletkezése a következő séma szerint jöhet létre:

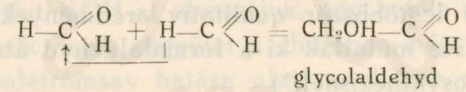


formalaldehyd peroxyd

formalaldehyd

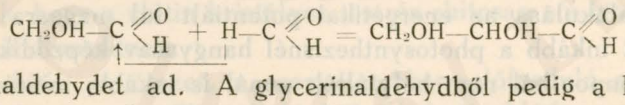
Az oxygen leválása azonban valószínüleg úgy történik, hogy kétszer válik le egy atom oxygen. Ennél a chemiai reactiónál a chlorophyll mint sensibilisator szerepel.

Ha az eddigi eredmények után valóban feltételezzük, hogy a photosynthezis első terméke a formalaldehyd, akkor a szénhydratok további keletkezése már könnyen megérthető. Tudjuk, hogy formalaldehyd condensatiójánál alkaliák segítségével egy hexosékből álló cukorkeverék (α, β acrose) keletkezik és ez a condensatio nem más, mint *aldol condensatio*, amennyiben két molekula formalaldehyd glycolaldehyddé alakul át:



glycolaldehyd

amely még egy molekula formalaldehyddel:



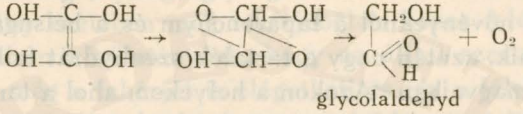
glycerinaldehydet ad. A glycerinaldehydből pedig a hexosék keletkezését már könnyen elképzelhetjük, amióta *Fischer* glycerinaldehyd és dioxyaceton alkalikus codensatiojával α acrosét, *dl* fructosét állított elő.

Hogy a növényben a hexosék valóban aldehydek condensatiójával jöttek létre, azt bizonyítja még az a megfigyelés is, hogy minden különösebb energia elhasználása nélkül a glycolaldehyd gyenge lúgos oldatban hexosévá alakul át.

Hogy azonban az optikailag nem activ formalaldehydből milyen módon jön létre a cukrokban az asymmetrikus carbon

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

atom, azt kellőleg megmagyarázni nem sikerült, miután a mesterségesen előállított, optikailag activ vegyületeket csakis optikailag activ vegyületekből sikerült előállítani. Legújabban az asymmetrikus carbon atom létrejöttét úgy magyarázzák, hogy nem a formalaldehyd molekulák condensálódnak, hanem enzymek segítségével a CHOH vagy $C<^{OH}_{OH}$ csoportok kapcsolódnak egymáshoz:



glycolaldehyd

A photosynthezisnél keletkezett hexosék vagy polysaccharidokká (keményítő, cellulose, inulin), vagy disaccharidokká (nádcukor, maltose) alakulnak át. A polysaccharidok oldhatatlan tartalék anyagok, míg a nádcukor és a maltose szintén tartalék anyagot képeznek, amelyek a sejt nedvében fel vannak oldva és pld. a nádcukor csak igen nehezen diffundál át a plazma falán. Ezért physiologiai szempontból az anyagcsere számára csak a hexosék jöhetnek számításba, miután ezek a plazma falán elég jól átdiffundálnak. Az assimilatio legelső biztosan kimutatható termékei tehát a levelekben: a cukrok és a keményítő. Ez utóbbi rendesen gyorsan átalakul a diastase hatására a:

$$2n(C_6H_{10}O_5) + nH_2O = nC_{12}H_{22}O_{11}$$

egyenlet szerint maltosévá, amely azután egy molekula víz felvételével:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6$$

két molekula glycosévá alakul át, amely most már vándorlásra képes.*) Rendszerint nappal, amikor a levelek erősen assimilálnak, sok a keményítő, amely azután éjjel cukorrá alakul át és elvándorol.

A zöld részekben keletkezett egyszerű cukrok és polysaccharidok tehát nem sokáig maradnak a levélben, hanem elvándorolnak onnan és a szénhydratok keletkezése és elvándorlása között bizonyos egyensúly uralkodik. Újabb megfigyelések azt mutatják, hogy a zöld levelekben különböző évszakokban más és más szénhydratok találhatók. Így kitünt, hogy kora nyáron a levelekben polysaccharidok fordulnak elő, viszont őszkor, levélhulláskor a levelekben igen sok monosaccharid fordul elő.

*) A reactiót a *maltase* enzym idézi elő.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Egy éves növényekben is a vegetatio befejezése után a zöld levelekben igen sok egyszerű cukrot mutattak ki.

Az assimilationál keletkezett szénhydratokat a növény részben elégeti a lélekzésnél és így a növényvilág a kellő energiára tesz szert, részben más vegyületeket (fehérjék, zsírok) képez belőlük s így építi a fiatal új sejteket és szöveteket és végül belőlük egy részt különböző helyeken mint tartalék tápanyagot halmoz fel. Ez a felhalmozódás a rhizomákban, gumókban, hagymákban, fás növényeknél a faparenchym és a bélsugár élő sejtjeiben történik, azután nagy a tartalék szénhydrát felhalmozódás a növények magvaiban. Azokon a helyeken, ahol a tartalék szénhydratok felhalmozódnak a vegetatio szünetelése alatt, a szénhydratok tömege majdnem kizárólag polysaccharidokból áll. Mihelyt azonban megmozdul a vegetatio és a különböző hydrolyzáló fermentek a polysaccharidokból egyszerűbb cukrokat képeznek, az endosperm a magvakban s azután a többi tartalék raktárak kiürülnek. A magvak csirázásánál nemcsak a magban lévő keményítő, hanem néha a sejtfalakban elraktározott tartalék polysaccharidok (hemicellulosék) is hydrolyzálódnak.

Az alacsonyabb rendű növényeknél (kalapos gombáknál) a cukor szerepét a mannit veszi át, amely egyes gombáknál igen nagy mennyiségben található meg s amely a trehalose disaccharidból keletkezett, amely cukor a nádcukor szerepét játsza egyes gombáknál. Viszont a polysaccharid, amely egyes gombáknál a keményítő szerepét veszi át, a glycogen, amely pld. az erjesztő sejtek 25—40%-át képezi. (Érdekes egyébként, hogy mihelyt az erjesztőt 3—4 óráig gyengén szárítjuk, a glycogen eltűnik.)

Az állati szervezetben a cukrok, és pedig a monosaccharidok, *d* glycose, *d* fructose, *d* galactose és *d* mannose, mint tápanyagok szerepelnek. A polysaccharidok először enzymek hatása alatt a bélben ezekre a cukrokra bomlanak, mert máskülönben a bélfalak őket resorbeálni nem tudják. A táplálékkal felvett cukrok egy részét az állati szervezet átmenetileg a pankreasmirigy által kiválasztott *insulin* hatására a májban glycogenné alakítja át, amely azután a mellékvesékben keletkező *hormon*. az *adrenalin* hatására alakul át megint a szükséghez képest cukorrá. A többi cukrok tápanyagnak nem tekinthetők.

A cukroknak az elégetése a lélekzés és erjedés folyamata alatt megy végbe. A vérben a glycose bontása, illetőleg oxydatiójakor az újabb vizsgálatok szerint elsősorban közbenső termék keletkezik erjesztő enzymek hatására és ezen közbenső termék oxydálódik azután CO_2-dá és vízzé oxydatiós enzymek befolyására. A cukrok ezenkívül még, ha elegendő O_2 nem áll

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

a szervezet rendelkezésére, átmenetileg erjedési úton tejsavvá és alkohollá is felbomolhatnak és ezáltal alkalmasak arra, hogy az állati izomzatot, különösen fokozott munka esetén, amikor az elégéshez nem áll elegendő oxygen rendelkezésre, rövid ideig ezen oxygenhiányon átsegítsék. Az összes tápanyagok közül ezzel a sajátsággal csak a szénhydratok rendelkeznek és ezzel magyarázható meg a szervezeteknek az a törekvése, hogy a májban minél nagyobb mennyiségű glycogent halmozzon fel, amely utóbbit cukorhiány esetében még fehérjéből is képes felépíteni. Dacára tehát azon körülménynek, hogy az állati szervezet a cukrokon kívül még a fehérjét is elégetheti és így a lélekzésnél felhasználja, mégis a cukroknak az a tulajdonsága, hogy a szervezet oxygenhiánya esetében is képesek energiát szolgáltatni, nélkülözhetetlenné teszi őket a szervezet számára, miután ezeket sem fehérjékkel, sem zsírokkal pótolni nem lehet.

A szénhydratokat tehát a növényi és az állati szervezet hőenergianyerés céljából az erjedési és lélekzési folyamatoknál is felhasználja. A következőkben tehát ezzel a két folyamattal fogunk behatóbban foglalkozni. Miután pedig az újabb vizsgálatok szerint az élő szervezetben az erjedés és lélekzés folyamatai egymással szoros okozati összefüggésben ájtszódnak le, azért a physiologiai sorrendnek megfelelően először az erjedéssel és azután a lélekzéssel fogunk foglalkozni.

Az erjedés.

Az erjedés az élő sejt energianyerése szempontjából egy rendkívül fontos élettani folyamat. Ugyanis az élő szervezetek egy része az életműködésének fenntartásához szükséges hőenergiát nem közvetlenül a testében felhalmozott szerves anyagok elégetése útján nyeri, hanem ezt az energiát különböző szerves vegyületeknek a közvetlen felbontásával is képes előállítani, amelyeknek folyamán exothermikus úton a szükséges hőenergiát szabaddá teszik. A valódi erjedések kivétel nélkül ez alá a meghatározás alá tartoznak és ezeknek három főcsoportját különböztetjük meg, nevezetesen: az alkoholos, a tejsavas és a vajsavas erjedést, amelyeket az alábbiakban külön-külön veszünk tárgyalás alá.

Az alkoholos erjedés előidézői a *Saccharomycetineaek* rendjébe tartozó különböző *Saccharomyces* nevű tömlős gombák *(Ascomycetesek)*. A legintensivebb erjedést ezen fajok involválják, azonban ezeken kívül még más gombafajok,

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

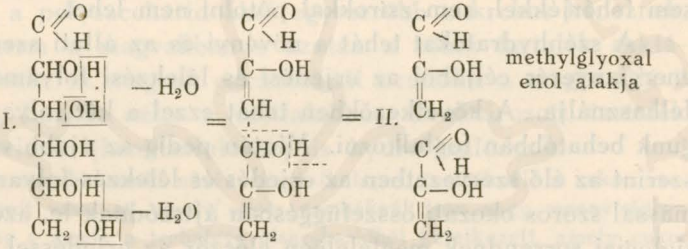
sőt más egy- és többsejtű növények is előidézhetik, természetesen korántsem olyan intensiven, mint a Saccharomyces-fajok, amelyeket épen ezért „erjesztő gombák" névvel is jelölnek.

Hogy az erjesztő gombák által kitermelt *zymase* enzym által előidézett alkoholos erjedés nem egyszerűen a:

$$C_6H_{12}O_6 = 2CO_2 + 2C_2H_5OH$$

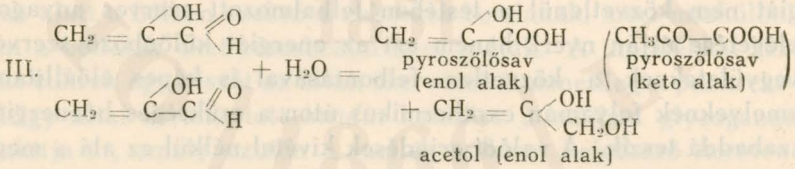
képlet szerint megy végbe, hanem közbeeső termékek kell hogy képződjenek, azt már régóta gyanították és az egyszerű alkoholos erjedés cukorból *Neuberg* legújabb vizsgálatai alapján a következő közbeeső termékeket hozza létre.

Neuberg szerint az egyszerű alkoholos erjedésnél a glycoseból (hexoseból) két molekula víz leválása mellett methylglyoxalaldol keletkezik:



methylglyoxalaldol

Ez az aldol depolymerisálódik két molekula methylglyoxalra. A methylglyoxalból különböző *Cannizaro*-féle oxydo reductiók jöhetnek létre, amelyek közül a legfontosabbak a pyroszőlősav és a glycerin képződése, amelyek intra és inter molekuláris vízfelvételek folytán jönnek létre.



acetol (enol alak)

Az acetol további vízfelvétel folytán glycerinné alakul át:

IV. $CH_2 = C<^{OH}_{CH_2OH} + H_2O = CH_2OH—CHOH—CH_2OH$

glycerin

A pyroszőlősav az erjesztő sejtekben lévő carboxylase enzym hatása alatt CO_2-t veszít és belőle acetaldehyd képződik:

V. $CH_3—CO—COOH = CO_2 + CH_3—C(=O)—H$

acetaldehyd

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Az acetaldehyd egy molekula methylglyoxallal víz felvétele mellett a *Cannizaro*-reactio értelmében alkohollá alakul át:

$$\text{VI.}\quad CH_2 = \overset{OH}{C}-C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} + CH_3-C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} + H_2O = CH_3-CO-COOH + CH_3-CH_2OH$$

Hogy ennél az erjedési alaknál csak igen kevés glycerin és sok aethylalkohol képződik, azt azzal magyarázzák, hogy a glycosenak bontásánál az V. egyenlet szerint képződött acetaldehyd az újra képződő methylglyoxalt, amely a IV. egyenlet szerint glycerinné alakulna át, felfogja és belőle pyroszőlősavat és aethylalkoholt képez, tehát csak nagyon kevés glycerin képződhet, mert az egyszerű alkoholos erjedésnél a folyamat az I., II., V. és VI. egyenletek szerint történik, míg a III. és IV. egyenletnek a reactiói teljesen visszaszorulnak.

A normális alkoholos erjedés teoriáját igen valószínűvé teszik azok a vizsgálatok, amelyek a szőlőcukornak az erjedését alkalikus sulfit lúgok jelenlétében tették vizsgálat tárgyává. Kitünt tudniillik, hogy alkalikus sulfit lúgok jelenlétében a szőlőcukor erjesztő sejtek által való erjedésénél nem alkohol, hanem igen nagymennyiségű glycerin és a sulfit által lekötött acetaldehyd keletkezett és a szőlőcukornak az erjedése ilyen körülmények között:

$$C_6H_{12}O_6 = \underset{\text{acetaldehyd}}{CH_3-C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix}} + CO_2 + \underset{\text{glycerin}}{C_3H_8O_3}$$

egyenlet szerint történik. Ilymódon tehát kimutatták, hogy az acetaldehyd és a glycerin az erjedésnek közbenső termékei. Azáltal, hogy a sulfit leköti az acetaldehydet, az előbb tárgyalt VI. reactio nem következhet be és így az erjedési folyamatban a III. egyenlet szerint glycerin halmozódik fel. *Neuberg* vizsgálatai kimutatták azonban, hogy a sulfitos erjedésnél a keletkezett acetaldehyd szintén csak másodlagos termék, amely biztosan pyroszőlősavból képződött, mert *Neuberg* kimutatta, hogy a pyroszőlősav erjesztők által igen gyorsan acetaldehydre és CO_2-re bomlik:

$$CH_3CO\,COOH = CO_2 + CH_3C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix}$$

egyenlet értelmében. Hogy valóban a pyroszőlősavból képződik az acetaldehyd, arra döntő bizonyítékot szolgáltat *Grab*, aki a keletkező pyroszőlősavat β naphthylaminnal lekötötte és kimutatta.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A sulfitos erjedésen kívül ismerjük még az alkoholos erjedés harmadik alakját, amely akkor jön létre, ha alkalisatorok, mint amilyen a kalium, natriumcarbonat, kaliumphosphat, kaliummetaborat, jelenlétében erjesztjük el a szőlőcukrot. Ennél az erjedési folyamatnál alkohol, ecetsav, glycerin és CO_2 képződik:

$$2C_6H_{12}O_6 + H_2O = \underset{\text{ecetsav}}{CH_3COOH} + \underset{\text{alkohol}}{CH_3CH_2OH} + \underset{\text{glycerin}}{2C_3H_8O_3} + 2CO_2$$

Ennél az erjedési folyamatnál a normális erjedésnél keletkezett acetaldehyd, amely a VI. egyenlet reductiója szerint képződik, víz hatása alatt ecetsavvá alakul át:

$$\begin{matrix} CH_3-C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix} \\ CH_3-C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix}\end{matrix} + H_2O = CH_3CH_2OH + CH_3COOH$$

Ezt a reactiót *dismutació*-nak nevezik és szintén *Cannizaro*-féle reactio, amelyet az erjesztőben előforduló *mutase* enzym idéz elő.

Ha az erjedést methylkék jelenlétében végezzük, akkor a normális alkoholos erjedés szintén meg van zavarva, mert az intramolekuláris víz felvételénél a működő activ hydrogen a methylkék által le lesz kötve úgy, hogy ilymódon az acetaldehyd nem reducálódhat alkohollá és azért az acetaldehyd az oldatban felszaporodik és részben ecetsavvá alakul át.

A normális alkoholos erjedésnél keletkező kozmás olajok nem a cukorból képződnek, hanem az erjesztő sejtek fehérjetartalmából veszik eredetüket. Tejsav is hiányzik a rendes alkoholos erjedésnél és a nyomokban képződő tejsav valószínűleg az erjedő bacterium infectiojától származik.

A Mucoraceák által előidézett alkoholos erjedés. A Mucoraceák általában az alkoholos erjedést oxygen jelenlétében végzik úgy, hogy az ezek által előidézett erjedési forma jellemző *aerob*. Az alkoholos erjedést előidéző Mucoraceák közül a legfontosabbak: a *Mucor circinelloides, M. javanicus, M. erectus;* valamivel gyengébb erjedést idéznek elő a *M. Rouxii, M. racemosus, Rhizopus japonicus, Rh. tonkinensis;* még gyengébb erjedést idéznek elő a *Rhizopus nigricans, Mucor Mucedo, M. fragilis* és *M. hiemalis.*

Az idetartozó fajok azonban nemcsak oxygen jelenlétében idéznek elő erjedést, hanem egyesek közülök oxygen hiányában is képesek az erjedési folyamatot végrehajtani. Így pld. a *Mucor*

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Mucedo, ez a közönségesen ismert penészgomba, a kezdeti növekedéséhez okvetlenül megkívánja az oxygent, később azután oxygen nélkül is képes az erjedési folyamatokat lefolytatni. A *Rhizopus nigricans* viszont oxygen jelenléte nélkül hosszabb ideig élni nem tud. Ez a gombafaj tehát az alkoholos erjedést a *Mucor racemosussal* ellentétben csak teljes oxygen élvezete mellett tudja végrehajtani.

Az élettani lefolyása a Mucoraceák erjedésének nem egyezik teljesen a Saccharomycesek által előidézett eriedési folyamatokkal. Általában ezek, mint minden fonalas gomba, savanyú közegben is ki tudnak fejlődni s azonkívül nem olyan érzékenyek az erjedés folytán kifejlődött alkoholmennyiséggel szemben, úgyhogy 7%-os alkoholmennyiség mellett is képesek még erjeszteni. Egyébként ellentétben az erjesztő sejtekkel, ezek természetesen — amint ez közismert tény — más szerves anyagokon is képesek megélni, azonban ha cukrokkal kerülnek érintkezésbe, ezeket az adott körülmények között elerjesztik. Egyes fajok, mint pld. a Mucor racemosus, a saccharosét először invertálják és azután erjesztik el; más fajok viszont a keményítőt is közvetlenül képesek elerjeszteni olyan módon, hogy ezt diastatikus úton először maltosevá változtatják és a maltosenak glycosevá való átalakulás után ezt közvetlenül alkoholos erjedés mellett felbontják. Ilyen pld. a *Mucor Rouxii*, azután a másik két kelet-ázsiai faj, a *Rhizopus Oryzae* és a *Chlamydomucor Oryzae*. Ezt a sajátságát a Mucoracea-fajoknak felhasználják a burgonyának közvetlen erjesztésére, amikor is a Saccharomycesek és a Mucoraceák együttes működésével a burgonyát maláta hozzáadása nélkül elerjesztik. Ezeknél a folyamatoknál kétségkívül a Mucoraceák is *zymase* segítségével idézik elő az alkoholos erjedést. Jellemző azonban, hogy a gyengébb erjedést előidéző fajok tipikus fonalalakú myceliumot képeznek ki, míg az élénkebb erjesztő Mucoraceák rövideb fonalakból álló telepeket képeznek, amelyek rendkívül hasonlítanak a Saccharomyces telepekhez.

Egy másik jellemző erjesztő gomba a *Monilia candida*, amely a saccharosén és maltosén kívül dextrineket is el tud erjeszteni. Végül még röviden megemlítjük az *Oidium lactist*, amely a tejcukorerjedést idézi elő.

Egyik különös esete az alkoholos erjedésnek, amikor az erjesztő gombák cukor hiányában a testükben felhalmozott glycogent támadják meg egyidejű autolysis, tehát sejtdesorganisatio kíséretében. Ezt a folyamatot egyuttal fehérjebontás is kíséri,

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

miközben az erjesztő sejtek fehérjetartalmának 20%-a átalakulhat N-tartalmú nem fehérje vegyületekké.

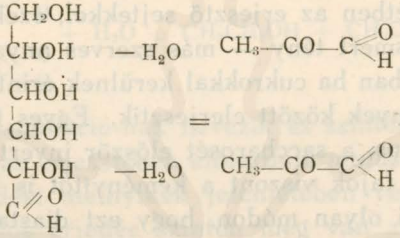
Tejsavas erjedés. Ho a szőlőcukrot a jellegzetes *Bact. acidi lactis* erjeszti, akkor a szőlőcukorból tejsav képződik:

$$C_6H_{12}O_6 = \underset{\text{tejsav}}{2C_3H_6O_3}$$

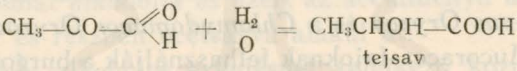
egyenlet szerint; ez a tejsavas erjedés.

A tejsavas erjedést ezenkívül még a következő mikroorganizmusok is előidézhetik: *Streptococcus acidi lactici, Bacterium pneumoniae, Bacterium coli, Vibrio cholerae* stb.

A tejsavas erjedésnél a glycoseból szintén két molekula víz leválása mellett két molekula methylglyoxal keletkezik:



amelyek az intramolekulárisan leválott víz hatása alatt tejsavvá alakulnak át:



Vagyis ennél az erjedésnél is épen úgy, mint az alkoholos erjedésnél valószínűleg először methylglyoxal keletkezik. Ha a tejsavas erjedést a *Bacterium acidi lactici* idézi elő, akkor a tejsavon kívül nagyobb mennyiségű aethylalkohol és ecetsav is képződik. Viszont ha a *Bacterium lactis aerogenes* erjeszti a cukrot, akkor hydrogen (52%), CO_2, methan, azután ecetsav, tejsav és aethylalkohol képződik nagy mennyiségben.

Vajsavas erjedés. Ha a szőlőcukrot vajsavas bacteriumok *(Clostridium butyricum* I., II., III.) hatásának vetjük alá, akkor vajsavas erjedés következik be:

$$C_6H_{12}O_6 = CH_3—CH_2—CH_2—COOH + 2CO_2 + 2H_2$$

egyenlet szerint, amikor szabad hydrogen keletkezik.

A vajsavas erjedést úgylátszik a *Clostridium genusba* tartozó összes fajok előidézhetik kisebb-nagyobb mértékben. A két legfontosabb faj, *a Clostridium Pasteurianum*, amely egyúttal a

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

levegő szabad N-nek a megkötésénél is fontos szerepet játszik és a *Clostridium butyricum*, amelynek ismét az I., II. és III.-al jelölt válfaját különböztetik meg.

Előidézhetik ezenkívül még a következő bacteriumok is: *Bacillus saccharobutyricus*, *B. phlegmones emphysematosae*, *B. oedematis maligni* stb.

Ez az erjedési folyamat nem olyan egyszerű, ahogy azt a fenti képlet mutatja és ennél az erjedésnél is képződik acetaldehyd, mert *Neuberg* a vajsavas erjedésnél Na_2SO_3 segítségével felfogta a képződő acetaldehydet. Tehát igen valószínű, hogy ennél az erjedésnél is a cukor átalakulása a pyroszőlősav keletkezéséig épen úgy történik, mint a rendes alkoholos erjedésnél, amikor a pyroszőlősav egy részéből keletkezik az acetaldehyd, amelyből dismutació útján jön létre az ecetsav, amely a vajsavas erjedésnél is keletkezik. A pyroszőlősavnak másik részéből keletkezik a vajsav olyan módon, hogy a pyroszőlősav α keto, γ valerolacton, γ carbonsavba megy át aldolizálódás folytán, amelyből carboxylatikus hatás folytán esetleges saccharinsav átalakulás után képződik vajsav.

De keletkezhet vajsav még olyan módon is, hogy a szőlőcukorból képződött pyroszőlősav CO_2 leválasztása után acetaldehyddá alakul át és a két acetaldehyd molekula aldol condensatio folytán egymással egyesül:

$$CH_3C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + CH_3C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} = CH_3CHOH\,CH_2{-}C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$$

a keletkezett aldol pedig intramolekuláris változás folytán vajsavvá ($CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$) alakul át.

Amint a fenti részletesen letárgyalt folyamatok mutatják, a *valódi erjedések tulajdonképen nem egyebek, mint a cukormolekulák felbontásánál alakuló exothermikus energetikai folyamatok.* Jellemző sajátságaik az oxydatiós lélekzéssel szemben az a körülmény, hogy az erjedési folyamatoknál a szükséges hőenergia felszabadításához viszonylag sokkal nagyobb anyagmennyiségre van az élő szervezetnek szüksége, mint a lélekzésnél.

Ami most már a külső tényezőknek az alkoholos erjedés lefolyására való befolyását illeti, úgy röviden álljon itt a következő:

A hőmérséklet emelkedése általában positiv hatást gyakorol az erjedésre, amely optimális fokát 25—35 C° mellett éri el, míg a felső határa 50 C°-nál, az alsó pedig 0 C°-nál van. Általában

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

az erjesztő sejtek erősen concentrált cukoroldatokat is képesek elerjeszteni, kb. 60%-nál van a felső határ, 5—20% között pedig a concentrationváltozás az erjedést már nem befolyásolja. Minthogy azonban az *invertase* hatása magasabb cukorconcentratio esetén erősebb korlátozást szenved, mint a zymaseé, úgy a saccharose erjedési határa alacsonyabb concentratio mellett fekszik, mint a glycoseé.

Az erjedésnek azután az aethylalkohol fokozatos felszaporodása is véget vet, ahol a felső határ kb. 10—14%-nál áll be. A fejlődött széndioxydmennyiség az erjedés menetére különösebb befolyást nem gyakorol ugyan, azonban az erjesztő üzemekben mégis elvezetik a fejlődő széndioxydot. Kísérleteknél a CO_2-nek 60 atm. nyomása mellett — tehát folyékony CO_2 jelenléte esetén — is lefolyt az erjedés. Gyenge alkalikus reactio általában gyorsítja az erjedést, míg a savanyú reactio általában gyengíti. Az erjedés alatt a pH-értékek fokozatosan csökkennek. A nehéz fémek és szerves mérgek kisebb mértékben stimulálólag hatnak, nagyobb mértékben azonban gátolják az erjedés kifejlődését. A stimuláló hatásnál azonban éles különbséget kell tenni a stimuláló szereknek az élő protoplazmára és a protoplazma által kiválasztott enzymekre való hatása között. A stimuláló hatás csak az élő protoplazma, tehát élő erjesztő sejtek esetén lehetséges, miután ezek a stimuláló szerek a ferment kiválasztást siettetik. Különös sajátsága az erjedésnek, hogy az ú. n. *D. vitamin* erős stimuláló hatást gyakorol rá, különösen a kofermentek jelenlétében.

Egyike a legérdekesebb problémáknak az O-nek a hatása az erjedésre. Az eddig elmondottak alapján közelfekvő volna az a gondolat, hogy az erjesztő sejtek munkája szempontjából az O. különösebb jelentőséggel nem bír. Azonban már *Pasteur* rájött arra, hogy az erjesztő sejtek elegendő O. hozzájárulása esetén normálisan tudnak lélekzeni és azonfelül úgy növekedésük, mint szaporodásuk oxygen hozzájárulásával jelentékenyen megnövekedik. Az idevonatkozó vizsgálatok alapján ma már bebizonyítottnak vehető, hogy ha az erjesztő sejteknek elegendő oxygen áll a rendelkezésükre, ezek normális oxydatiós lélekzéssel is képesek a hőenergiát előállítani és ilyenkor számukra az erjedési folyamatok alárendelt jelentőségűvé válnak.

A *kefir* és a *kumisz* az ú. n. alkoholos tejerjedésnek a terméke, amelyeket szintén erjesztő gombák hoznak létre, mely utóbbiak mellett a kefirben még egyes *Streptococcus*-fajok és a *Bacillus kaukasicus* is megvannak.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Ezek a mikroorganizmusok a tejben lévő tejcukrot hydrolyzálják, de ezzel párhuzamosan tejsavas erjedés is fejlődik. A két erjedésnek az eredménye lesz azután az alkoholtartalmú savanykás folyadék, amelynek kíváló gyógyító hatása van. Az erjesztő gombák közül a kefirerjedést a *Torula kefir* idézi elő, amely elsősorban a tehéntejet erjeszti el. A kumiszerjedés okozója a *Torula kumys*, amely kancatejben él. A kefir alkoholtartalma rendszerint 1% alatt marad, míg a kumiszé 2%-ot is elérhet.

A fenti erjedési alakokon kívül még más erjedési folyamatok is játszódnak le az organikus világban, amelyeket túlnyomórészben bacteriumok okoznak és amelyeknek alapanyagául szintén többé-kevésbé szénhydratok szolgálnak. Ezek közül a legtipikusabbakat itt röviden meg fogjuk említeni.

Egyike a legérdekesebb erjesztő bacteriumoknak a Bacillus manniticus, amely a glycosét, a galactosét és a saccharosét képes elerjeszteni. Ezen erjedési alaknál az aethylalkohol mellett még ecetsav, tejsav, borostyánkősav, szénsav és glycerin keletkezik. Hasonlóképen igen érdekes az ú. n. glycerines erjedés, amelyet legtöbbször az ú. n. tejsavbacteriumok idéznek elő, pld. a *Streptococcus acidi lactici*. Ennél az erjedésnél a chemiai folyamat a következőkben vázolható:

$$C_6H_{12}O_6 + 6H_2O = 6CO_2 + 12H_2$$
$$6(C_6H_{12}O_6 + 2H_2) = 6[2C_3H_5(OH)_3]$$

Először a cukorból hydrogen keletkezik, amely azután in statu nascendi glycerinné alakítja át.

A *Bacillus manniticusnak* egy másik igen érdekes működése a fructosenak mannittá való elerjesztése, amelynél a mannit mellett még szénsav, ecetsav és glycerin is keletkezik.

A hangyasavas erjedés kiinduló alakja szintén a glycose. Egy sereg bacterium képes ezt az erjedést előidézni. Csak tájékozásul említjük meg a következőket: *Bacterium coli, Bact. aerogenes, Bact. typhi, Bact. dysenteriae* stb. A lefolyása ennek a jelenségnek nagyjából a következő egyenlettel fejezhető ki:

$$2C_6H_{12}O_6 + 3H_2O = 3C_2H_5OH + 6H.COOH$$

Hasonlóképen rendkívül érdekes az ú. n.

ecetsavas erjedés, amelynek egyik különleges formája az ú. n. *anaerob ecetsavas erjedés*, amelyet pld. a *Bacterium coli* idézhet elő. Ennek az általános lefolyása viszont a következő:

$$2C_6H_{12}O_6 + H_2O = C_2H_4O_2 + 2C_3H_6O_3 + C_2H_5OH + 2CO_2 + H_2$$

Más bacteriumfajok, pld. a *Bacterium typhi és a Bact. dysenteriae* viszont szénhydratokból aethylalkohol és hangyasav mellett képeznek ecetsavat a következő egyenlet szerint:

$$C_6H_{12}O_6 + H_2O = C_2H_4O_2 + C_2H_5OH + 2H.COOH$$

s viszont pld. a *Bacterium aerogenes* a glycosét közvetlenül képes ecetsavvá erjeszteni:

$$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O = 2C_2H_4O_2 + 2CO_2 + 4H_2$$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Ezen folyamatokon kívül az ecetsav keletkezésének a leggyakoribb formája természetesen az aethylalkoholnak bacteriumok hatására bekövetkező ú. n. *ecetsavas erjedése*. Ezt az ecetsavas erjedést az ú. n. oxydatiós erjedési folyamatok közé soroljuk. Előidézője ennek a *Bacterium aceti*, azután a *Bact. Pasteurianum*, továbbá a Bact. *Küntzingianum*, a *Bact. xylinum* és a *Bact. orleanense*. Ezen sokféle bacteriumfajta felismerése főleg annak a körülménynek köszönhető, hogy az ecetsavas erjedésnek ez a formája rendkívül el van terjedve a gyakorlati életben a különböző ecetgyártási módoknál. Az egész folyamat chemiai lefolyása röviden a következő chemiai egyenlettel fejezhető ki:

$$CH_3CH_2OH + O_2 = CH_3.COOH + H_2O + 117 \text{ Cal.}$$

Itt is tehát jóval kevesebb hőenergia fejlődik, mint a vázolt rendes teljes elégésnél. Az ecetsavas erjedést előidéző bacteriumok rendkívül élénk működést fejtenek ki, úgyhogy általában minden sejt pár nap alatt a saját súlya tízezerszeresének megfelelő alkoholmennyiséget képes ecetsavvá változtatni. Maguk a bacteriumok, minthogy a folyamat tipikus aerob körülmények között megy végbe, az erjedő folyadék tetején elég vastag hártya alakjában jelentkeznek.

Ma az ecetgyártás az élelmiszerek technologiájának egyik nagyon fontos ága, amely a borkészítéssel szoros együttműködésben dolgozik és lehetővé teszi a romlott boroknak a felhasználását. A gyakorlati ecetgyártásnak két formája van. Az egyik az ú. n. *francia ecetgyártás*, amely különösen *Pasteurnek* alapvető munkássága után nagy virágzásnak indult és amely kizárólag a boroknak az elecetesedésével dolgozik; míg a második a *német eljárás*, amely a boron kívül még sörecetet is képez.

A bacteriumoknak egyik rendkívül érdekes életműködése ezenkívül még abban áll, hogy pld. a *Bacterium aceti* a mannitot fructosévá képes változtatni, továbbá nagyon érdekes a *Bacterium xylinum*, amely glycerinből dioxyacetont képes oxydatióval előállítani, még pedig olyan kitünően, hogy az egész glycerinmennyiség quantitative alakul át vízzé és dioxyacetonná úgy, hogy mesterségesen ilyen tisztán dioxyacetont előállítani nem is lehet. A folyamat egyébként a következő egyenlet szerint megy végbe:

$$CH_2OH—CHOH—CH_2OH + O = CH_2OH—CO—CH_2OH + H_2O$$

A propionsavas erjedés szintén a cukroknak a tej savanyodását előidéző bacteriumok működése folytán való felbomlása következtében jön létre. Ennek az erjedésnek az általános egyenlete a következő:

$$2C_6H_{12}O_6 = 3C_3H_6O_2 + 3H_2CO_2$$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

amikor a propionsav mellett hangyasav is keletkezik, ezenkívül keletkezhet még a propionsav mellett szénsav és ecetsav is.

Egyik szintén rendkívül érdekes erjedési folyamat az oxalsavas erjedés, amelyet szintén a tej savanyodását előidéző bacteriumok hoznak létre a következő általános egyenlet szerint:

$$C_6H_{12}O_6 + 9O = 3C_2H_2O_4 + 3H_2O$$

Ezzel tulajdonképen a fontosabb erjedési folyamatokat meg is ismertük, azonban nem volna teljes az erjedésről nyújtott kép, ha még néhány fontosabb erjedési folyamatot, amely a természetben lefolyik, röviden nem ismertetnénk.

A celluloseerjedést már annak helyén részletesen ismertettük, hasonlóképen a pektinerjedést is. Most a cukrokkal való szoros összefüggésük következtében röviden az alkoholok erjedéséről óhajtunk még szólni. Különösen érdekes az ú. n. alacsonyabbrendű alkoholoknak az elerjedése, amelyeket különböző bacteriumfajok okoznak, így a *Bacterium acetosum* és a *Bacterium oxydans*. Ez természetesen oxydatiós erjedés, amelynek folyamán a methyl-, aethyl-, propyl-, buthyl- és amylalkohol a megfelelő zsírsavvá lesz oxydálva és így az előbbi sorrendben hangya-, ecet-, propion-, vaj- és valeriánsav keletkeznek a következő általános egyenlet szerint:

$$C_nH_{2n+1}OH + O_2 = CnH_2nO_2 + H_2O$$

Az aethylalkoholoknak ecetsavvá való erjedését már az előzőkben részletesen ismertettük, most mint jellemző példákat még meg akarjuk említeni a mannitnak az oxydatióját, amelyet különböző bacteriumok okoznak, így a tüdőgyulladást előidéző *Bacterium pneumoniae* elerjeszti a mannitot aethylalkohollá, ecetsavvá, vízzé és szénsavvá a következő általános egyenlet szerint:

$$6C_6H_{14}O_6 + H_2O = 9C_2H_5OH + 4CH_3COOH + 10CO_2 + 8H_2O$$

Hasonlóképen a *Bacillus ethaceticus* a mannitot szintén elerjeszti a következő egyenlet szerint:

$$3C_6H_{14}O_6 + H_2O = 5C_2H_5OH + CH_3COOH + 5HCOOH + 2H_2O$$

A *Bacterium coli* szintén megtámadja a mannitot, illetőleg ez is fel tudja használni a mannitot táplálóanyagnak. A felbontás a következő egyenlet szerint megy végbe:

$$2C_6H_{14}O_6 = 2C_2H_5OH + 2CH_3—CHOH—COOH + 2CO_2 + 2H_2$$

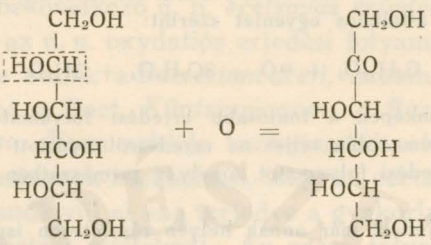
Ez a bacteriumfaj egyébként a *glycerint* is fel tudja bontani intramolekulárisan a következő módon:

$$C_3H_5(OH)_3 = C_2H_5OH + HCOOH$$

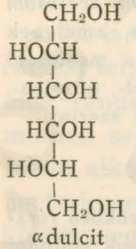
Végül röviden meg akarjuk még említeni a már ismertetett *Bacterium xylinumot*, amely épen úgy, mint a *Bacterium aceti* a mannitot fructosevá, a sorbitot sorbosevá erjeszti oxydatiós úton. Ez a bacteriumfaj egyébként a többi cukoralkoholt, így az arabitot, mannitot oxydálni képes. Jellemző

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

azonban működésére, hogy csak azokat az alkoholokat képes megtámadni, amelyeknek szerkezeti képletében a HOCH csoport OH complexuma ugyanazon oldalon nem egy H atom mellett van, pld. a sorbit:



a *d* dulcitot pld., amely tudvalevőleg a mellékelt szerkezeti képlettel bír, ez a bacterium nem képes megtámadni.



Ha most általában áttekintjük a különböző erjedési fajtákat, úgy első pillanatra a kép bonyolultnak látszik. Azonban ezeknek az erjedési alakoknak az osztályozása még sem ütközik olyan nehézségekbe, amint azt az első pillanatban hinnénk.

Erjedés alatt általában a szó elvont értelmében azokat az erjedési formákat kell értenünk, amelyek teljesen a levegő hozzájárulása nélkül, tehát anaerob úton jönnek létre. Ezek az alkoholos erjedés, a vajsavas és a tejsavas erjedés. Ezeket a formákat foglalják az ú. n. valódi erjedések neve alatt össze. Ezekkel szemben állanak azután az ú. n. nem valódi erjedések, ahová elsősorban az ú. n. oxydatiós erjedési formák tartoznak. Azonban ezeket az oxydatiós formákat is el lehet élesen különíteni a lélekzéstől, miután ezek az erjedési formák is a valódi erjedéshez hasonlóan azon sajátsággal bírnak, hogy nem vezetnek az organikus anyag teljes elégéséhez és így általuk energetikai szempontból az élőlények nem nyerhetik azt a hőmennyiséget, amelyet a lélekzésük szolgáltat. Összehasonlításul álljanak most már itt a következő energetikai egyenletek, amelyek világosan mutatják az erjedési anyagoknak rendkívül kismérvű energianyerését a lélekzéssel szemben:

Lélekzés:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O + 674 \text{ Cal.}$$

Alkoholos erjedés:

$$C_6H_{12}O_6 = 2CH_3—CH_2OH + 2CO_2 + 28 \text{ Cal.}$$

Vajsavas erjedés:

$$C_6H_{12}O_6 = CH_3—CH_2—CH_2COOH + 2CO_2 + 2H_2 + 15 \text{ Cal.}$$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Tejsavas erjedés:

$$C_6H_{12}O_6 = 2CH_3—CHOH—COOH + 18 \text{ Cal.}$$

Ecetsavas (oxydatiós) erjedés:

$$CH_3CH_2OH + O_2 = CH_3COOH + H_2O + 117 \text{ Cal.}$$

Amint ebből az összeállításból is láthatjuk, az oxydatiós erjedés energianyeresége jelentékenyen felülhaladja a valódi erjedésnek energianyereségét, de még mindig közel négyszerte kisebb, mint a valódi lélekzésnél nyert hőenergia. Amint a következőkben látni fogjuk, a lélekzés és az erjedés között szoros összefüggés van és az élő szervezetben rendszerint ez a két forma szervesen össze van kapcsolva. Az erjedés tulajdonképen energetikai szempontból teljesen azonos fogalom az intramolekuláris lélekzéssel és az intramolekuláris lélekzés viszont, amint az újabb vizsgálatok mutatják, az élő szervezet minden lélekzési folyamatánál jelen van. Épen ezért az összefüggés kedvéért az erjedéssel közvetlen kapcsolatban most már az élő lények lélekzésével fogunk foglalkozni.

A lélekzés.

Az eddigiekben megismerkedtünk az élő lények hőenergiaforrásának egy különleges módjával: az erjedési folyamatokkal, amelyek — amint láttuk — a természet háztartásában rendkívül fontos szerepet játszanak. Az élőlények normális körülmények között azonban az életműködésükhöz szükséges hőenergiát nem erjedési folyamatok, hanem az ú. n. *rendes lélekzés* folyamata kapcsán nyerik.

A rendes lélekzési folyamat, különösen az állatok lélekzésénél, amelyek élénk mozgásokat végeznek, rendkívül feltűnő és külsőleg is észrevehető. A növények lélekzése ezzel ellentétben külsőleg már nem érzékelhető olyan könnyen, miután a növények viszonylag kevesebb életmozgást végezve, nem szükségelnek olyan nagymennyiségű hőenergiát, mint az állatok.

A növényi lélekzés általában az assimilationak a megfordítottja és ezért *dissimilationak* is nevezik. Különösen élénk a növények lélekzése a csirázásnál, miután a csirázó magvak a maghéj burkának az áttörésekor a gyököcske és szálacska kitolásakor jelentékeny munkát kénytelenek végezni és ezen munkához a hőenergiát a magban felhalmozott ú. n. tartalék tápanyagok elégetésével nyerik. Majd látni fogjuk, hogy a lélekzés alapanyaga a legtöbb esetben a szénhydrat, a növényben a keményítő, illetőleg az ennek átalakulása kapcsán keletkező cukrok.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A növényi élettanban az assimilatio és dissimilatio hányadosát:

$$\frac{A}{D} = K$$

assimilatiós coefficiensnek, vagy *hányadosnak* is nevezik. Ez az assimilatiós hányados normális körülmények között rendszerint 1-nél nagyobb értéket képvisel, tehát $K > 1$. Átmenetileg $K < 1$ is lehet, pld. a csirázó magvaknál, azonban ilyen esetben ez egyensúlyi állapotot nem jelenthet, miután ez a növény tönkremenetelére vezetne. Normális körülmények között tehát K-értékének mindig az egységnél nagyobbnak kell lennie.

Amint azt az erjedési folyamatoknál megmutattuk, a lélekzés rendes folyamata nagy vonásokban a következő egyenlet szerint jön létre:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O + 674 \text{ Cal.}$$

Ebben az esetben a CO_2 és az O_2 viszonya tehát:

$$\frac{CO_2}{O_2} = Q = 1$$

Ez a viszonyszám a normális állati és növényi lélekzésnél mindig 1 marad. Ha $Q < 1$, ez azt jelenti, hogy a lélekzés nem volt teljes és átmeneti vegyületek keletkeztek. Így Q mindig kisebb az egységnél az erjedési folyamatoknál. Hasonlóképen Q kisebb az egységnél a zsírok elégetésénél is, amelyeket a növényi és az állati szervezet szükség esetén szintén elégethet a lélegzés folyamán, pld. az oleinsav elégése:

$$C_{18}H_{34}O_2 + 51\,O = 18CO_2 + 17H_2O$$

Tehát:

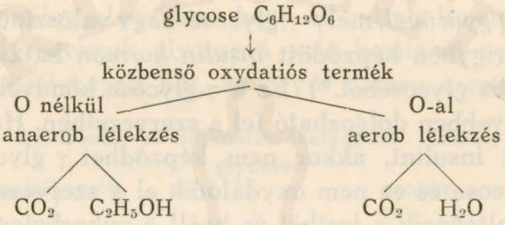
$$K = \frac{CO_2}{O_2} = \frac{18}{25{\cdot}5} \text{ s így } K < 1.$$

Amint már az erjedés ismertetésénél megmondottuk, nemcsak az alacsonyabb rendű, de a magasabb rendű növények is képesek átmenetileg intramolekuláris úton oxygen hozzájárulása nélkül a szerves vegyületeket felbontani energianyerés céljából. Ez az ú. n. intramolekuláris lélekzés, amely elméleti és energetikai szempontból tulajdonképen az erjedési folyamatokkal azonos folyamatnak nevezhető.

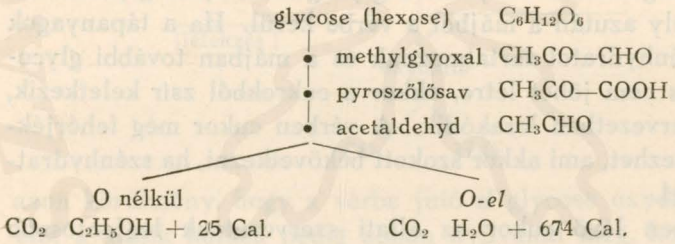
Amint *Kostytschew* és *Palladin* legújabb vizsgálatai világosan bebizonyították, az erjedés és a normális lélekzési folyamatok tulajdonképen nem zárják ki egymást, hanem valószínűleg

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

a kettő egymás mellett párhuzamosan folyik le. Az idevonatkozó kutatások alapján annyit azonban ma már biztosan tudunk, hogy még a normális lélekzési folyamat alatt is átmenetileg közbenső oxydatiós termékek keletkeznek, amelyek azután O jelenlétében CO_2-dá és vízzé égnek el teljesen, míg ha elegendő O nem áll az élő szervezet rendelkezésére, akkor a szerves vegyületeket intramolekulárisan bontja, miközben energetikailag kellőleg fel nem használt termékek keletkeznek. Így pld. az alkoholos erjedés és az aerob lélekzés a következő képet adja:



A közbenső termékek még teljes biztonsággal nem ismeretesek, a legvalószínűbb a következő általános leírás, ahol a glycosét vesszük kiinduló anyagul:



Az acetaldehyd jelenlétét a növényekben újabban *Kleinnek és Pirschlenek* sikerült 1926-ban minden kétséget kizáróan kimutatni, de kimutatták azonkívül még *Neuberg* és *Gottschal* vizsgálatai is.

Amint *Kostytschew* vizsgálatai mutatják, a közbenső termékek elégetését a jelenlévő oxydatiós és erjesztő enzymek kölcsönös viszonya szabályozza; ha az előbbiek vannak túlsúlyban, akkor teljes elégetés következik be, ha pedig az utóbbiak mennyisége múlja felül az oxydatiós enzymek jelenlétét, ebben az esetben erjedés jön létre. Bebizonyítottnak vehető tehát ma az a jelenség, hogy az aerob és anaerob lélekzés, illetőleg az erjedés, az élőlények lélekzésével szorosan egybefüggnek, legalább

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

is a lehetősége az átmeneti termékeknek mind a kettőnél egyenlő mértékben adva van.

A lélekzés alapanyagául — amint már említettük — elsősorban a szénhydratok és a zsírok szolgálhatnak, a szénhydratok közül pedig leginkább a cukrok. Az állati szervezetben a cukrok (*d* glycose, *d* fructose, *d* galactose és *d* mannose) a bélen keresztül a vérbe kerülnek és átalakulnak ú. n. vércukorrá, amely vércukor glycogen alakjában a májban és az izmokban halmozódik fel mint tartalék. A vérben lévő cukor 0·15%-a glycose, azonban nem a rendes 1—4 furoid glycose, hanem valószínűleg γ *glycose abnormális O gyűrűvel*, mely γ glycose nagy valószínűség szerint a pankreas mirigyben képződött *insulin hormon* hatása alatt képződik normális glycoseból.*) Ez a γ glycose könnyebben oxydálható és könnyebben dolgozható fel a szervezetben. Ha a pankreas nem fejleszt insulint, akkor nem képződhet γ glycose, hanem normális glycose és ez nem oxydálódik el a szervezetben, hanem a vizelettel eltávozik a testből és beáll a cukorbetegség.

A vérben lévő cukor egy része glycogen alakjában a májban és az izmokban felhalmozódik. Ez a glycogen mint tartalék szerepel és ha a vércukor a szövetekben elhasználódott, akkor a májban glycogenbontó enzymek a glycogenből újból glycosét alkotnak, amely azután a májból a vérbe kerül. Ha a tápanyagok igen sok szénhydratot tartalmaznak és a májban további glycogenképződés nem jöhet létre, akkor a cukrokból zsír keletkezik, amely a szervezetben lerakódik. A vérben cukor még fehérjékből is keletkezhet, ami akkor szokott bekövetkezni, ha szénhydrathiány lép fel.

A vérben lévő cukor az állati szervezetnek legfontosabb energiaforrása, mert az anyagcsere processusban oxydálódik, miáltal szabad energia keletkezik, amely a testet munkaképessé teszi, miközben meleg termékként hő szabadul fel. Épen ezért a májban felhalmozódott glycogen igen nagy szerepet játszik, mert energiát szolgáltat a testnek abban az esetben, ha nagyobb munkát kellene végeznie.

Az emberi és állati szervezetben tehát a glycose rendkívül fontos szerepet tölt be és a kérdés jobb megérthetősége kedvéért most röviden, néhány szóval vázolni óhajtjuk még a glycose és a glycogen keletkezésének kölcsönös viszonyát az állati szervezetben.

Ez a probléma ugyanis egyike a legérdekesebb élettani kér-

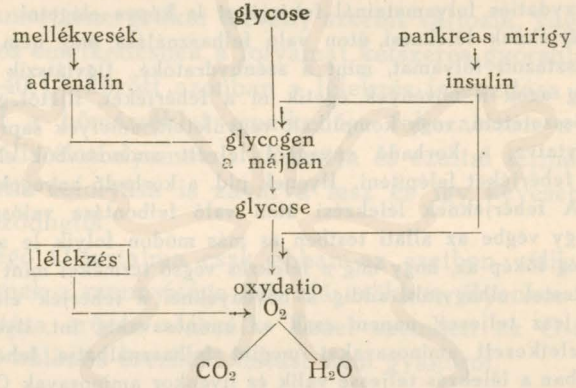
*) Újabban ezt a feltevést kétségbe vonják.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

déseknek, amelyeknek a terén különösen a legutóbbi években végzett vizsgálatok rendkívül szép eredményeket adtak. A kérdés még ma sincs teljes biztonsággal megoldva, azonban mégis a vizsgálatok már annyira előrehaladtak, hogy nagy vonásokban a glycogen- és glycoseképződés lefolyását következőképen vázolhatjuk.

Amint ezek az újabb vizsgálatok mutatják, az emberi szervezetben a mellékvesék által kiválasztott hormon (adrenalin) és a pankreas mirigyek által kiválasztott insulin*) működése között a vér glycose tartalmát illetőleg szoros összefüggés van, még pedig valószínűleg olymódon, hogy az adrenalin a májban felhalmozott glycogennek glycosevá való bomlását segíti elő, míg az insulin kétféleképen hat, az egyik hatása a már ismertetett

Az insulin és adrenalin szerepének vázlata:



azon körülmény, hogy a vérbe jutó *d* glycose oxydatióját segíti elő, a másik hatása pedig abban nyilvánul meg, hogy a táplálkozás folytán a szervezetbe bejutott glycosenak a májban glycogenné való átalakulását segíti elő. A máj tehát az emberi és állati szervezet szempontjából egy rendkívül fontos tartalék anyagfelhalmozó készülék. A cukorbetegség lényege biochemiai szempontból valószínűleg abban áll, hogy insulinhiány következtében a májban glycogen nem keletkezik, és viszont a vérbe jutott *d* glycose, ugyancsak insulinhiány következtében, nem tud elégni és ezért felhasználatlanul eltávozik.

Csak tájékozásul említjük még meg, hogy a *d* fructosét a diabetikus szervezet is képes bizonyos mértékben elégetni. Nagyobb mennyiségben azonban ez is felhasználatlanul távozik el, úgyhogy *d* fructoséval a *d* glycose hiányát teljesen pótolni nem lehet.

*) Az insulinról a hormonok tárgyalásánál még részletesen lesz szó.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Az állati lélekzés végső terméke tehát — amint azt már említettük — a teljes lélekzésnél CO_2 és víz. Ott azonban, ahol anaerob lélekzési folyamatok folynak le, így elsősorban az izmokban, ott ellentétben a növényi anaerob lélekzéssel, amely elsősorban alkoholképződésre vezet, tejsav keletkezik.

Újabban nem hiányoznak hangok, amelyek azon feltevés mellett szólnak, hogy valószínűleg a növény életében is keletkeznek insulinszerű hormonok, amelyek az assimilatio alatt keletkezett glycosenak keményítővé való átváltozását teszik lehetővé és ezáltal itt is a tartalék energiaforrásnak a működését szabályozzák. Az állati szervezet adrenalinjához hasonló hormonra a növényi szervezetnek nincs szüksége, miután a keményítőnek glycosevá való bontását a *diastase* segítségével végzi.

Ezenkívül úgy az állati, mint a növényi szervezet szükség esetén kétségkívül oxydatiós folyamatainál fehérjéket is képes elégetni. Természetesen a fehérjéknek lélekzési úton való felhasználása még nem annyira ismert és tisztázott folyamat, mint a szénhydratoké. Úgylátszik a növények közül főleg azok a növények égetik el a fehérjéket, illetőleg a fehérjék egyszerű összetételű, vagy komplikált vegyületeit, amelyek saprophyta életmódot folytatva, a korhadó anyagból felvett aminosavból elég könnyen képesek a fehérjéket felépíteni. Ilyenek pld. a korhadó anyagokon élősködő gombák. A fehérjéknek lélekzési úton való felbontása valószínűleg más módon megy végbe az állati testben és más módon folyik le a növényben. A különbség főkép az, hogy míg a lélekzés végső termékei mint exkretumok az állati testet elhagyják, addig a növényeknél a fehérjék elégetése sokszor nem lesz teljessé, nanem csak az aminosavakig jut, ilyenkor a növény a keletkezett aminosavakat megint felhasználhatja fehérjeképzésre. Néha azonban a lélekzés teljessé válik és ilyenkor aminosavak CO_2-dá, vízzé és NH_3-á égnek el, amelyek közül a növényt azonban csak a CO_2 hagyja el, míg a másik kettő minden valószínűség szerint keletkezése után azonnal ismét a növény anyagcsere folyamatába jut bele. A lefolyást a következő összeállítás mutatja:

A fehérjék elégetése lélekzés útján:

Állatok	Növények
fehérjék	fehérje
peptonok	pepton
aminosavak	aminosavak
húgysav*), carbamid, hippursav**)	H_2O NH_3 CO_2
exkretumok a vizeletben	

Természetesen, amíg a fehérjék elégetése az állati szervezetben aránylag elég gyakori folyamat, addig — talán hangsúlyozni sem kell — a növényeknél ez aránylag ritkán fordul elő s a növények a lélekzési folyama-

*) A madarak és Reptiliák vizeletében.
**) A növényevő állatok vizeletében.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

taikkal elsősorban a rendelkezésre álló szénhydrátokat égetik el. Ennek a jelenségnek az oka abban a körülményben is kereshető, hogy az állatok sokkal intensivebben lélekzenek, mint a növények és ezen oknál fogva, különösen munkakifejtésnél sokkal több elégetendő anyagra van szükségük s ilyenkor természetesen, ha a tartalék szénhydrátok elfogynak, kénytelenek fokozatosan a rendelkezésre álló többi szerves anyagot is felhasználni.

Most még röviden, néhány szóval csak annyit óhajtunk megjegyezni, hogy a külső tényezők közül a normális lélekzési folyamatot elsősorban a fény, a hőmérséklet és a levegő O-tartalma befolyásolja. A fény szerepe még ezidőszerint nincsen teljesen tisztázva, valószínűleg azonban azáltal, hogy az assimilatiót fokozza, nagyobb mennyiségű szénhydratot fog a növény előállítani és ezáltal természetesen a lélekzés is intenzivebbé válik.

A hőmérséklet hatása ezzel szemben már eléggé ismeretes. Így tudjuk, hogy 0—25 C° között a lélekzés intenzitása a *Van't Hoff*-féle ismert energetikai törvény szerint változik, vagyis minden 10 C°-os emelkedésnek a folyamat kétszeres gyorsulása felel meg. 30—40 C° között azonban a lélekzés intenzitása csökken, azért, mert a hőmérséklet emelkedése fokozatosan a növény többi normális életfolyamatait károsítja és ezáltal természetesen az assimilatio lefolyása is zavarva lesz és így kevesebb szénhydrat képződhetik.

A levegő O-tartalma csak abban az esetben válik érezhetővé, ha ennek a mennyisége 2% alá csökken, ilyenkor a lélekzés intenzitása erősen alászáll. Ezzel szemben az O-tartalom emelkedése különös érezhető hatást nem gyakorol.

ÖTÉRTÉKŰ EGYBÁZIKUS SAVAK.

Ezek a savak pentosék oxydatiójával keletkeznek. Így
az arabonsav *l, d* arabinoseból,
a xylonsav xyloseból,
a lyxonsav pedig lyxoseból képződik.

ÖTÉRTÉKŰ KÉTBÁZIKUS SAVAK.

Trioxylglutarsav (COOH—CHOH—CHOH—CHOH—COOH). Ez két activ és két intramolekuláris compensatiós inactiv alakban fordul elő. A megfelelő pentosék erélyes oxydatiojánál képződik. A természetben kimutatva még nem lettek.

HATÉRTÉKŰ EGYBÁZIKUS SAVAK.

Ha hatértékű alkoholokat vagy hexosékat brom- vagy chlorvízzel oxydálunk, a hatértékű egybázikus savak keletkeznek:

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

$C_6H_{14}O_6 + O_2 = CH_2OH—CHOH—CHOH—CHOH—CHOH—COOH + H_2O$

Mivel ezek γ oxysavak, könnyen lactonokat képezhetnek.

Mannonsav *d, l, dl* alakban fordul elő. *d, l* mannit vagy mannose oxydatiójánál keletkezik. A *dl* mannonsavból az activ componenseket strychnin segítségével választhatjuk el. Az *l* mannonsav *l* arabinoseból állítható elő, ha a keletkezett cyanidot vízzel elszappanosítjuk:

$$CH_2OH—(CHOH)_3—COH + HCN = CH_2OH—(CHOH)_3—CHOH\,CN$$
(cyanyd)

$$CH_2OH—(CHOH)_3—CHOH\,CN + 2H_2O = CH_2OH—(CHOH)_4—COOH + NH_3$$
d mannonsav

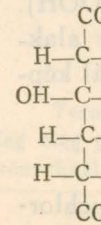
Glyconsav *d, l, dl*
($CH_2OH—CHOH—CHOH—CHOH—CHOH—COOH$). A *d* modificatio *d* glycose, saccharose, maltose és keményítő oxydatiójánál képződik, bromvíz hatása alatt. Az *l* glyconsav *l* mannonsavból képződik, ha azt chinolinnal hevítjük, amikor intramolekuláris változás folytán az *l* glyconsav keletkezik.

Gulonsav *d, l, dl.* Cukorsav reductiójánál képződik. Az activ gulonsav lactonja 181 C°-nál olvad.

HATÉRTÉKŰ KÉTBÁZIKUS SAVAK.

Ezekben a savakban négy egyenlő asymmetrikus carbon atom található, az isomeriák száma tehát nem 16, hanem csak 10, de kettő köztük intramolekuláris conpensatio miatt optikailag inactiv. Optikailag activok: a cukorsav, mannocukorsav, idocukorsav és talonyálkasav; inactivok: a nyálkasav és az allonyálkasav.

A cukorsav *d, l, dl* alakban ismeretes. Az activ cukorsavak a megfelelő activ glycoseból képződnek, ha 1·13 fajsúlyú salétromsavval oxydáljuk őket. Képződhetnek nádcukor és keményítő erős oxydatiójánál is. Az activ cukorsav szerkezete a mellékelt ábra szerinti vagy pedig annak tükörképe.



Az activ cukorsav színtelen anyag, amely vízben és alkoholban könnyen oldódik. Oxydálva borkősavat és oxalsavat ad. A cukorsav kaliummal nehezen oldható, savanyú kaliumsót képez. A *d* cukorsav magnesium sója a Ficus elastica nedvében fordul elő.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A mannocukorsav szintén *d, l, dl* alakban ismeretes és a mannose oxydatiójánál keletkezik. Lactonokat képez.

Nyálkasav
(COOH—CHOH—CHOH—CHOH—CHOH—COOH). Optikailag inactiv vegyület, nem bontható activ componensekre. Kristályos por, mely 213 C°-nál olvad. Vizes oldatból bepárolva lactont képez. Oxydálva szőlősavra és oxalsavra bomlik. Dulcit, galactose, tejcukor és gumifélékből keletkezik, ha salétromsavval főzzük őket.

Allonyálkasav
(COOH—CHOH—CHOH—CHOH—CHOH—COOH). Allose oxydatiójánál, vagy pedig nyálkasavból keletkezik, ha ezt pyridinnel hevítjük. Optikailag inactiv.

A CYAN VEGYÜLETEK.

Ha egy háromértékű nitrogen atomot egy carbon atomhoz háromértékűséggel kapcsolunk, képződik az egyértékű cyangyök (—C≡N), amely úgy viselkedik, mint egy halogen és egy atom hydrogennel savat képez (HCN), azonkívül egy másik gyökkel is egyesül, dicyant [$(CN)_2$] alkotván. A cyangyök polymerisálódhat is és paracyanná [(CN)n] alakul át.

A cyan vegyületeknél egy érdekes tautomeriát észlelünk. A HCN tudniillik kétféle vegyületet képez. Egyeseknél H—C ≡N szerkezetű, más vegyületeknél pedig =C=N—H összetételű. Az első esetben a hydrogen a carbonhoz, a második esetben pedig a nitrogenhez kapcsolódik. A HCN csak stabil alakban fordul elő, mivel a labilis pseudoalak (=C=N—H) átalakul stabil (H—C ≡ N) alakká. Ha azonban a hydrogen atomot alkylokkal helyettesítjük, úgy normális és pseudo vegyületeket kaphatunk.

Dicyan [$(CN)_2$]. Színtelen, nagyon mérges gáz, mely keserű mandulaolajszagú; vízben oldódik és —20·7 C°-nál cseppfolyóssá válik. Előfordul az üstökösökben. Ez a vegyület előállítható, ha nitrogengázt ízzó szén felett vezetünk, ami a gyakorlatban a nyers vasgyártásnál az olvasztó kemencékben történik meg. Előállítható úgy is, ha oxalsavas ammoniát erős vízelvonó szerekkel (pld. P_2O_5) kezeljük:

$$[(COO)_2(NH_4)_2] = 4H_2O + (CN)_2$$
ammoniumoxalat

Tisztán dicyan előállítható higanycyanid hevítése által is:

$$Hg(CN)_2 = Hg + (CN)_2$$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A dicyan vizes oldatából hosszabb idő után barna amorph-anyag válik le, az *azulinsav*. A cyangáz meggyújtva vörösszegélyű lánggal ég és belőle nitrogen és CO_2 keletkezik. A cyan vízzel elszappanosítva oxalsavat ad:

$$(CN)_2 + 4H_2O = 2NH_3 + (COOH)_2$$

A cyangáz könnyen polymerisálódik paracyanná [(CN)n], mely hevítve újból cyant képez.

Cyanhydrogensav (H—C≡N) Színtelen folyadék, mely +26 C°-on forr és —14°-nál megszilárdul. Egészen tiszta állapotban tartós vegyület, de kevés víz vagy ammonia jelenléte barna amorph anyaggá alakítja át. A legerősebb organikus méreg, mérgezésnél H_2O_2, vagy chlortartalmú levegőt használnak ellenszerül. Gyenge sav, mely csak kissé dissociálódik és a dissociatió miatt igen mérges, ellentétben a sárga vérlúgsóval, mely (CN) gyökökre nem dissociál. A haemoglobinnal stabil vegyületet alkot úgy, hogy az többé O-t felvenni nem tud és a halál a leggyorsabb idő alatt beáll.

Előfordul a természetben az amygdalin nevű glycosidában, mely a keserű mandulában található meg. Ha az amygdalint *emulsin* enzymmel kezeljük, vagy híg savakkal főzzük, vizet vesz fel, bomlik és a HCN felszabadul:

$$C_{20}H_{27}—NO_{11} + 2H_2O = C_6H_5—COH + HCN + 2C_6H_{12}O_6$$

A cyanhydrogen azonkívül úgy szabad állapotban, mint a glycosidák alkotó részeként rendkívül el van terjedve a természetben. Szabad állapotban előfordul a Pangium edula, P. Naumanni, azután a Prunus javanicában, a Hydnocarpus alpinában és H. venenosában. *Greshoff* adatai szerint egyetlenegy Pangium edule fában 350 gr. HCN találtatott. Ezenkívül megtalálták a következő növények párlatában: Arum maculatum, Aquilegia vulgaris és egyes trópusi Aroideákban. A legfontosabb kéksavat tartalmazó glycosidák az amygdalinon kívül a következők: dhurin (Andropogon sorghum), phaseolunatin (Phaseolus-fajok), lotusin (Nymphaea lotus). Előfordul ezenkívül még a következő ismertebb növények glycosidáiban: sanbunigrin (Sambucus nigra), vicianin (Vicia-fajok). A Nicotiana tabacum leveleinek elégésénél keletkező dohányfüstben 100 grammonként 0·0005—0·0125 gr. mennyiségben található meg. Igen érdekes, hogy egy százlábú rovarnak, a Fontaria gracilisnek bőrmirigyeiben szintén előfordul.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Előállítható, ha N_2 és H_2 gázkeveréket izzó szénen vezetünk keresztül, vagy ha sárga vérlúgsót híg kénsavval destillálunk. Nagyban a világítógáz tisztításánál nyerik. *Fouliss* szerint a világítógázt friss vas- és natriumcarbonat suspensión vezetik keresztül, miáltal a HCN-t mint ferrocyannatriumot vagy kaliumot fogják fel. Más eljárással a (HCN)-t mint oldhatatlan ferrocyanammoniumot választják le. Tiszta cyanhydrogen előállítható, ha hangyasavas ammoniumból vizet vonunk el:

$$NH_4—COOH = 2H_2O + HCN$$

Nagyban trymethylaminből állítják elő, ha azt izzó chamott retortákon vezetik keresztül 800—1000 C^0 között.

Az állati és emberi szervezetre gyakorolt mérgező hatása a következőkben nyilvánúl meg:

1. Megakadályozza az enzymek katalytikus hatását.
2. A polypeptidek fermentativ bontását gátolja.
3. A vérnek oxygen szállító hatását megszünteti és ezért a hiányos elégési jelenség folytán a vér cukortartalma erősen emelkedik, azonfelül a szövetek alkalítása a tejsav keletkezése folytán csökken.

Legerősebb a hatása a központi idegrendszerre, így pld. a lélekzési központ már 15 mg. kéksav hatására teljesen megbénul. A mérgezés leghatásosabban belélekzés útján történik, de a gyomor nyálkahártyáján is végbemehet, miután a gyomorban lévő HCl a kéksavat sóiból szabaddá teszi. A bőrön keresztül való mérgezés csak hosszabb érintkezés esetén válik akuttá. A halálos dosis a felnőtt embernél 0·06 gr. vízmentes HCN, vagy 0·15 gr. chemiailag tiszta KCN. A védekezés mérgezésnél elsősorban friss levegő belélekzésében, vagy nehezebb esetekben oxygen inhalatiókban áll, esetleges gyomormosás kiséretében. A legfontosabb ellenanyagok: H_2O_2, amely a kéksavat oxamiddá változtatja, cobalt sók, $Na_2S_2O_3$, amely a kéksavat rhodansavvá változtatja. Azonfelül jó hatással van a $FeSO_4$, $MgCO_3$ és K_2CO_3 keveréke, mert ez a HCN-ból ferrocyankaliumot alakít. Kisebb mennyiségben a szervezet önmaga is képes a kéksav egy részét rhodansavvá átváltoztatni, amely a vizeletben távozik el. Igen érdekes, hogy a Nepenthes-kannák proteolytikus enzymei még 1%-os kéksavas oldatban is működnek.

Az újabb kísérletek kimutatták, hogy a kéksav a növények oxydatiós képességét is hátráltatja.

Végül megemlítjük, hogy egyes növények csirázásánál (pld. Mespilus japonica) szabad HCN képződik, amelynek physiologiai szerepe még nem ismeretes eléggé. A cyanhydrogen sókat képez, melyek *cyanidok* név alatt ismeretesek.

Cyankalium (KCN) igen mérges só, vízben könnyen oldható kristályokat képez. A vizes oldat kissé lúgos, mivel hydrolyzis áll be. A szénsavas levegőn a szénsav a HCN-t kihajtja és ezért a cyankalium keserűmandula olaj szagú. Erős reducáló szer,

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

vizes oldatban az összes fémeket leválasztja. Nagyban az arany leválasztásánál használják.

Előállítható, ha sárga vérlúgsót hevítünk:

$$K_4Fe(CN)_6 = 4KCN + Fe + 2C + N_2$$

Ferrocyankalium $[K_4Fe(CN)_6]$. Szép citromsárga kristályok, melyek vízben könnyen oldódnak és nem mérgesek. Ez a vegyület complex só, mely vizes oldatban nem (CN), hanem $[Fe(CN)_6]$ iónokra dissociál. Előállítható nitrogen tartalmú organikus anyagokból, ha ezeket vasreszelékkel és K_2CO_3-al olvasztjuk. A reactiónál először cyankalium képződik, mely vassal és vízzel sárga vérlúgsót képez:

$$6KCN + Fe + 2H_2O = K_4Fe(CN)_6 + 2KOH + H_2$$

Ezt az eljárást ma már teljesen elhagyták, mivel a sárga vérlúgsót a világítógáz tisztító anyagaiból állítják elő. A tisztító anyagokból vízzel az ammonia sókat, CS_2-dal pedig a ként távolítják el és azután a visszamaradt anyagot mésszel hevítik és vízzel kilúgozzák. A keletkezett ammoniás ferrocyancalcium oldatot bepárolják és kihajtják belőle az ammoniát és a ferrocyancalciumot KCl segítségével $CaK_2Fe(CN)_6$-á alakítják át, melyből K_2CO_3 segítségével ferrocyankalium képződik. Ferrisókkal az értékes *berlini kék* festéket adja:

$$3[Fe^{II}(CN)_6]K_4 + 4FeCl_3 = 12KCl + \underset{\text{berlini kék}}{[Fe^{II}(CN)_6]_3Fe^{III}}$$

Ezt a festéket úgy áll-tják elő, hogy a sárga vérlúgsóhoz először ferrosókat adnak és a keletkezett fehér csapadékot vagy salétromsavval, vagy chlorral oxydálják. Sajnos e festéket a lúgok könnyen szétroncsolják.

Ferricyankalium (vörös vérlúgsó) $[K_3Fe(CN)_6]$. Vörös kristályokat ad, melyek vízben oldódnak és ferrosókkal az ú. n. *„turnbull kék"* festéket adja:

$$\begin{matrix}[Fe^{III}(CN)_6]K_3 \\ [Fe^{III}(CN)_6]K_3\end{matrix} + 3FeCl_2 = 6KCl + \underset{\text{turnbull kék}}{\begin{matrix}[Fe^{III}(CN)_6] = Fe \\ > Fe \\ [Fe^{III}(CN)_6] = Fe\end{matrix}}$$

Sárga vérlúgsóból készítik chlor segítségével.

A vörös vérlúgsó szabad alkali jelenlétében erős oxydáló szer. Szerkezetileg ez a vegyület a ferricyanhydrogensavnak $[H_3Fe(CN)_6]$ sója.

Cyansav (HOCN). Ennek a vegyületnek a keletkezését úgy képzeljük, mintha a cyanhydrogenben a hydrogen helyét egy

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

OH-gyök foglalná el, de úgy is elképzelhető, ha a szénsavban a két OH-gyököt az imid NH-gyökkel helyettesítjük:

$$(O{=}C{<}^{OH}_{OH}{\rightarrow}O{=}C{=}NH)$$

Színtelen, erős szagú folyadék, mely már 0 C°-nál porcellánszerű fehér anyaggá alakul át. Ez a *cyamelid*, mely a cyansav polymerje $(CO{-}NH)_3$. 150 C°-ra hevítve újból cyansav keletkezik belőle. A cyamelid közönséges hőmérsékletnél a cyansavnak stabil alakját képviseli.

Előállítható, ha a cyanursav gőzöket hideg keverékben condensáljuk.

A cyansav normál és isovegyületeket képez. A normál sók közül

a cyansavas ammonium $[(NH_4){-}O{-}C{\equiv}N)]$ hevítve könnyen carbamiddá alakul át:

$$NH_4{-}O{-}C{\equiv}N = CO{<}^{NH_2}_{NH_2}$$

Ez a reactio az organikus chemia történetében fontos szerepet játszott.

Jellemző, hogy az $(OH{-}C{\equiv}N)$ szerkezetű cyansavnak estereit alkohollal még nem sikerült előállítani, de sikerült olyan estereket képezni, melynél a cyansav $(O{=}C{=}N{-}H)$ szerkezettel bír. Ezek az *isocyansavesterek*. Ilyen

az isocyansavas aethylester $(O{=}C{=}N{-}C_2H_5)$, mely nagyon büdös folyadék és nem bír esteres tulajdonsággal, miután savakkal főzve nem sav és alkohol, hanem amin és széndioxyd képződik belőle:

$$C{\leqslant}^{O}_{N{-}C_2H_5} + H_2O = CO_2 + C_2H_5(NH_2)$$

A cyansav chlorral is képez vegyületet, ez

a chlorcyan $(N{\equiv}C{-}Cl)$, mely könnyen polymerizálható. Nagyon büdös, mérges gáz.

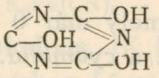
A cyanursav $[(CONH)_3]$ kétféle vegyületeket adhat, mert egyszer $(OH{-}C{\equiv}N)_3$, máskor pedig $(O{=}C{=}N{-}H)_3$ szerkezettel alkotja a leszármazottait. Előállítható carbamid hevítésével, mely először egy mol. ammoniát veszít, biuretot adván, mely a további hevítésnél még egy mol. carbamiddal lép reactióba és ammonia leválása mellett cyanursav képződik:

$$\underset{\text{carbamid}}{2(CO{<}^{NH_2}_{NH_2})} = NH_3 + \underset{\text{biuret}}{CO{<}^{NH_2}_{N{<}^{CO{-}NH_2}_{H}}}$$

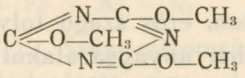
$$CO{<}^{NH_2}_{NH_2} + CO{<}^{NH_2}_{N{<}^{CO{-}NH_2}_{H}} = 2NH_3 + \underset{\text{cyanursav}}{CO{<}^{NH{-}CO}_{NH{-}CO}{>}NH}$$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A cyanursav víztiszta kristályokat képez, melyek vízben könnyen oldódnak, kétféle estert képez. A normál cyanuresterek-nél a cyanursav strukturája (a), (b) ábrán látható, amelyekben

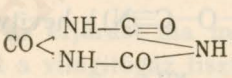


a

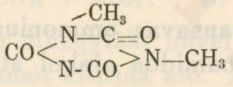


b

az alkylgyökek oxygenhez kapcsolódnak. Ezek tehát valódi esterek, mert elszappanosításnál cyanursavat és alkoholt adnak. A normális cyanursavesterek könnyen átalakulnak isocyansavas esterekké, amikor is az alkylgyökök nitrogenhez kapcsolódnak és ekkor a cyanursavat keto alakban kell feltételezni:



keto alak



isocyanurester

Az isocyanuresterek elszappanosításánál CO_2 és primaer aminok keletkeznek.

Durranó sav (C=N—OH). Ez a vegyület isomer a cyansavval. Szabad állapotban csak 0 C° alatt, mint nagyon mérges gáz ismeretes, mely már közönséges hőmérsékletnél polymerisálódik *metafulminursavvá* $(C{=}N{-}OH)_3$. Ebben a savban egy kétértékű carbon atomot kell feltételezni, mert az ezüstsója acetylchlorriddal a következő reactio szerint viselkedik:

$$C{=}N{-}OAg + CH_3COCl = AgCl + (C{=}N{-}O)CH_3CO$$

Azonkívül ez a sav sósav hatása alatt vizet vesz fel és hydroxylaminra és hangyasavra bomlik:

$$C{=}N{-}OH + 2H_2O = NH_2OH + HCOOH$$

A durranó sav sói *fulminatoknak* neveztetnek, nagyon robbanékonyak különösen az ezüst- és higanyfulminat.

Durranó higany $(Hg{<}^{O{-}N{=}C}_{O{-}N{=}C})$. Ütésre vagy hevítésre nagy hanghatás kíséretében erősen robban, azonban a robbanás hatása csak a legközelebbi környezetben érezhető. Előállítható, ha egy súlyrész higanyt feloldunk 12 rész 1·34 fajsúlyú salétromsavban és az oldatot 10 rész 90%-os alkoholba öntjük, mire a durranó higany szép selymes kristályokban kiválik.

A durranó ezüst (C=N—OAg) még robbanékonyabb, mint az előbbi.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Kéntartalmú cyanvegyületek.

Szabad rhodan ($N\equiv C-S-S-C\equiv N$). Szénkéneges oldatból — 70 C°-nál sárgás kristályokban válik le, amelyek — 3 C°-nál olvadnak. Ezt a vegyületet legújabban ezüst rhodanidból szénkéneges oldatban jód és bróm segítségével sikerült előállítani:

$$2AgSCN + Br_2 = 2AgBr + NC-S-S-CN$$

A szabad rhodan viselkedésében igen hasonlít a halogenekhez és a halogenekkel vegyületeket is alkot. Így *rhodanmonochlorid* ($SNCCl$) nyerhető, ha jól hűtött chloroformos rhodanoldatba chlorgázt vezetünk.

Rhodanhydrogensav ($N\equiv C-S-H$). Ez a vegyület teljesen analog a cyansavval, mert benne az oxygen helyét a kén foglalja el. Ha a cyankaliumnak kénnel való összeolvasztása által nyert rhodankaliumot ($N\equiv C-S-K$) conc. kénsavval kezeljük, erős hűtés mellett 0 C°-nál fehér kristályos test alakjában megkapjuk a rhodanhydrogensavat, mely azonban már közönséges hőmérsékletnél polymerisalódik. Ez a sav híg kénsav hatása alatt vizet vesz fel és ammoniára és szénoxysulfidra bomlik:

$$N\equiv C-S-H + H_2O = NH_3 + C\lessgtr^{S}_{O}$$

Sóit rhodanatoknak nevezzük. Fontosabb közülük

a rhodankalium és **a rhodanammonium.** Ezek ferrisókkal savanyú oldatban ferrirhodanatot adnak, mely szép vörös színű.

A rhodanhydrogensav szintén normális és isoestereket képez. A normális estereknél a sav strukturája ($N\equiv C-S-H$) és az alkylgyökök kénhez kapcsolódnak ($N\equiv C-S-CH_3$), míg az isovegyületeknél a sav strukturája ($S=C=N-H$) és az alkylgyökök N-hez kapcsolódnak ($S=C=N-CH_3$). Ezeket az isoestereket jellemzi, hogy erősen mustárszagúak és természetes mustárolajokban fordulnak elő.

A methyl és **aethyl mustárolajok** ($S=C=N-CH_3$; $S=C=N-C_2H_5$) erős szagú folyadékok.

Allyl mustárolaj ($S=C=N-C_3H_5$). Színtelen, erős szagú folyadék, mely a szemeket izgatja. Alkoholban és aetherben könnyen oldódik. Elszappanosítva allylaminná alakul át:

$$C_3H_5-N=C=S + 2H_2O = C_3H_5-NH_2 + SH_2 + CO_2$$

A természetben a Sinapis nigra magjában a *sinigrin* nevezetű glycosidákban fordul elő. A sinigrin híg savakkal főzve, vagy a *myrosin* enzym hatása alatt vízfelvétel mellett mustárolajra, cukorra és K_2SO_4-ra bomlik:

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

$$C_3H_5—N=C<\begin{matrix}S—C_6H_{11}O_5\\O—SO_3K\end{matrix} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_3H_5—N=C=S + KHSO_4$$

Az allyl mustárolaj előállítható még allylaminból és szénkénegből:

$$C_3H_5—NH_2 + CS_2 = SH_2 + S=C=N—C_3H_5$$

vagy pedig allyljodid és rhodankalium destillatiójával.

A növények a mustárolajokat aminokból és CS_2-ból építik fel.

Cyanamidok.

Cyanamid ($N\equiv C—NH_2$). Kristályos test, amely könnyen polymerisalódik, továbbá az amingyök két hydrogen atomját könnyen fémekkel cseréli ki. A cyanamid előállítható, ha chlorcyant aetherikus ammoniaoldatba vezetjük:

$$(CN—Cl) + (NH_3) = HCl + N\equiv C—NH_2$$

A két hydrogen atom fémmel való kicserélhetősége alapján keletkezik

a calciumcyanamid is ($N\equiv C—N=Ca$). Ez a vegyület előállítható, ha vörös izzó calciumcarbidon levegőt vezetünk keresztül:

$$CaC_2 + N_2 = N\equiv C—N=Ca$$

Az ilymódon kapott cyanamid mint *mésznitrogen* ismeretes és kíváló nitrogentrágya. Ha a carbidhoz 10% $CaCl_2$-ot adunk, akkor már 700 C°-nál képződik mésznitrogen. A talajban a mésznitrogen vizet vesz fel és ammoniát bocsát ki magából, mely legvégül salétromsavvá oxydálódik.

SZÉNSAV SZÁRMAZÉKOK.

Ha a szénsavban ($O=C<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$) a két hydroxylgyököt két chlor atommal helyettesítjük, keletkezik a phosgen ($O=C<\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$) ha pedig két amingyökkel helyettesítjük őket, kapjuk a carbamidot ($O=C<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$). Ha azonban csak az egyik OH-gyököt helyettesítjük NH_2-gyökkel, úgy a carbaminsav ($O=C<\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}$) keletkezik, amelynek azonban csak a leszármazottjai ismeretesek.

Phosgen ($CO<\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$) Színtelen, kimondhatatlanul bűzös gáz, mely belélegezve igen mérges hatású. Lehűtve cseppfolyósítható és így 8·2 C°-nál forr. Benzolban, jégecetben, toluolban könnyen oldódik. Forró vízben sósavra és CO_2-re bomlik. Ultraviolett sugarak szénmonoxydra és chlorra bontják. Iparilag a fuchsin festékek gyártásánál nagy szerepet játszik.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Ez a vegyület szénmonoxydból képződik, ha azt magasabb hőmérsékletnél chlorgázzal keverjük. Rendesen azonban tetrachlormethanból és füstölgő kénsavból állítják elő. A tetrachlormethant visszafolyó hűtővel ellátott lombikban melegítik és beléje 80%-os füstölgő kénsavat csepegtetnek. A csepegtetés lassan történik, mert így elérik azt, hogy csak két chlor atom cserélődik fel az oxygen atommal. A fejlődő phosgengázt concentrált kénsavval telt mosópalackon vezetik keresztül és hideg keverékkel hűtött edényben sürítik:

$$CCl_4 + 2SO_3 = COCl_2 + S_2O_5Cl_3$$

Előállítható még chloroformból, ha azt conc. kénsav és $K_2Cr_2O_7$ keverékével oxydáljuk.

A phosgen az elmult világháborúban nagyon fontos szerepet játszott és valószínűleg a jövő háborúkban is a harci gázok között a legelső helyen fog állani. A legmérgesebb anyagoknak egyike; ha 1 m^3 levegőben 45 mg. phosgen van, úgy az ilyen levegőben való 10 perces tartózkodás után bekövetkezik a halál. Ez az anyag még a cyanhydrogensavnál is mérgesebb. A phosgen belélekzésénél a tüdőben bomlik, mire sósav keletkezik, amely szétroncsolja a tüdőt és bronchiagörcs áll be, aminek gyors fulladás a vége. Ha a phosgenből kevés van a levegőben, akkor ennek belélekzése után a tüdő lassan vérplazmával telítődik meg és így is beáll a fulladás. A világháborúban bombákkal fujtatták ki, vagy gáz aknadobókkal, azután ágyúval lőtték ki. Különösen gázdobókkal 15 kg. phosgent tartalmazó vasedényeket dobáltak ki az ellenséges állásokra.

A phosgen ellen chemiai úton még nem sikerült egészen védekezni, azonban az activ faszén, praeparált horzsakő és a diatomit a levegőből igen sok phosgent absorbeálnak. Legújabban kimutatták, hogy az urotropin (hexamethylentetraamin) leköti a phosgent, miközben HCl mellett CO_2 képződik. Helyiségeket, amelyekben phosgen van a levegőben, úgy tisztítják, ha szóda- vagy hamuzsíroldatot föcskendeznek a levegőbe.

Szénsavamidok.

Carbamidsav ($CO<^{OH}_{NH_2}$) Szabad állapotban nem ismerjük, azonban alkylgyökökkel képezi az urethánokat ($CO<^{O-C_2H_5}_{NH_2}$) Ezek a carbamidsav valódi esterjei, mert lúgokkal főzve alkohol, szénsav és ammonia keletkezik belőlük.

Ha methylurethanra salétromsav hat, úgy nitromethylurethan keletkezik, melyből alkoholos kálilúggal diazomethan képződik:

$$CH_3-NH-CO-O\ C_2H_5 + HNO_2 =$$

$$= CO<^{O-C_2H_5}_{NH_2} + H_2O + 2\,KOH = C_2H_5OH + K_2CO_3 + CH_2\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}$$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A carbamid ($CO<^{NH_2}_{NH_2}$) rhombikus prizmákban kristályosodik, amelyek vízben és alkoholban könnyen oldódnak. A carbamid hevítve megolvad és további hevítésnél egy molekula ammoniát veszit, biuretet képezvén (lásd 259. oldal). A biuret alkalikus rézsulfatoldattal szép ibolya színt ad. Ez a biuret reactio. A carbamid savakkal sókat képez, melyek jól kristályosodnak. Savakkal, lúgokkal és vízzel hevítve a carbamid ammoniára és széndioxydra bomlik.

Előfordul az emlősök, halak vizeletében, ahová mint az állati testben feldolgozott fehérjének utolsó bomlási terméke kerül. Egy felnőtt ember naponta 35 gr. carbamidot termel. A carbamid képződésének fő helye a máj, ahol különböző aminosavakból képződik, mely reactionak lefolyása azonban még ismeretlen. Egyedül az arginin nevezetű aminosavról tudjuk, hogy bomlásánál carbamid keletkezik, miután az állati testben előforduló *arginase* nevű enzym az arginint carbamidra és ornithinra bontja:

$$\underset{\text{arginin}}{C(=NH)(NH)-CH_2-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH} + H_2O = CO<^{NH_2}_{NH_2} + \underset{\text{ornithin}}{NH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH}$$

Az emberi és állati szervezetben a carbamid a májban képződik, de úgy látszik, más szervekben is keletkezik. Az állati szervezetben a húgysavval együtt fordul elő. A húgysav keletkezésének a lefolyását ma még szintén nem ismerjük. Valószínűleg a nucleinsavakból és a purin bázisokból veszi eredetét, keletkezése ezenkívül még közvetlenül az aminosavakra is visszavezethető. A carbamid és húgysav keletkezését a fehérjéből a következő átnézet mutatja:

carbamid — aminosavak ← *fehérje* → aminosavak — húgysav*)

ember, emlősök, amphibiák, halak — madarak, reptiliák, gerinctelenek

↓

nucleinsavak

↓

purinbázisok

↓

húgysav

A vizeleten kívül megtalálható a carbamid a vízben és az izzadságban is.

*) Valószínűleg az aminosavakból az NH_2 csoport leválása és a CO_2 csoport átcsoportulása útján keletkezik.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Az állatvilágot illetőleg a carbamidot piócákban, hernyókban és kerticsigákban is kimutatták. A madaraknál és hüllőknél a vizeletben a carbamid helyét a húgysav foglalja el.

A carbamid előfordul a növényvilágban is és pedig a Cychorium endiviában, a Cucurbita maximában, a Cucumis meloban (sárga dinnye), a Brassica oleraceában, a Brassica napusban, a spenótban (Spinacia oleraceae), a Daucus carotában és a burgonyában. Ezen növények leveleinek nedvében konstatálták, de ki lehetett mutatni dixantylcarbamid alakjában a borsóban, a kukoricában és a búzában is. Hasonlóképen ki lehet mutatni a csirázó búzában, azután az árpában, a kukoricában, a borsóban és a babban. Igen érdekes, hogy a sterilen felnevelt kukoricanövényekben szintén kimutatták.

Egyes Lycoperdaceákban nagyobb mennyiségben carbamidot találtak, úgyszintén magasabb rendű növényekben is, ha azok gyökerein mycorrhizák fejlődtek ki. A Lycoperdon gemmatum száraz anyagában 10·7%, a Bovista nigrában pedig 11·16% carbamidot találtak. Ezeknél a növényeknél a carbamid N-tartalmú tartalékanyag, amelyből az ammonia könnyen leválik és azt a növény synthetikus célokra használja el. A carbamid bomlása ezekben a növényekben az *urease* enzym hatása alatt történik.

Előfordul azonfelül a közönséges pöffeteg gombában (Lycoperdon bovista, 3·5% a száraz anyagban) és a szabadon növő csiperkegombában (Psaliota campestris). Azonban a mesterségesen nevelt egyedekben hiányzik. Előfordul azonkívül a Penicillium glaucumban dixanthylcarbamid alakjában, továbbá az ascytesfolyadékban literenként 0·3—0·4 gr. mennyiségben.

A talajba a carbamid az istállótrágyával kerül. Ennek bontását ott különböző mikroorganizmusok végzik. Ezek közül legnevezetesebbek a következők: *Micrococcus ureae, Bact. ureae* és a *Bact. vulgare*. A bontás folyamata alatt a carbamidból a növények gyökerei által felvehető ammoniumcarbont képződik:

$$CO(NH_2)_2 + 2H_2O = (NH_4)_2CO_3$$

Legújabban a carbamid mint synthetikus úton előállított műtrágya mind nagyobb jelentőséggel bír. De segítségével készítik a modern altatószereket (veronal, luminal, dial) is.

Előállítható a vizeletből, annak besűrítése és salétromsavval való kezelése által, amikor is salétromsavas carbamid válik le, melyből bariumcarbonattal felszabadítva a carbamidot, azt

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

alkohollal kilúgozzák. A carbamid mesterségesen előállítható phosgenből és ammoniából:

$$COCl_2 + 2NH_3 = 2HCl + CO(NH_2)_2$$

Történeti fontossággal bír a carbamid előállítása ammoniumcyanatból, mely reactio *Wöhlernek* sikerült először, aki ilymódon az első mesterséges organikus vegyületet állította elő:

$$\left(NH_4CNO = CO{<}^{NH_2}_{NH_2} \right)$$

A carbamidot kísérletileg a következő egyszerű módon állíthatjuk elő: 100 cm^3 2-ed normál kalilúgból előállított kaliumhypochloritot 50 cm^3 2 n. cyankaliummal hűtés nélkül összekeverünk, azután felforraljuk és 50 cm. 2 n. ammoniumchloridot adunk hozzá, majd az egész térfogatot a felére bepároljuk. Most az oldatot lehűtjük és sok conc. HNO_3-at adunk hozzá, amikor szép kristályokban leválik a salétromsavas carbamid.

A hüvelyesek magjaiban, különösen az ákácmagban előfordul egy enzym, az *urease*, mely a carbamidot hydrolyzálja, széndioxydot és ammoniát alkotva belőle. Az urease optimuma 50 C^0 körül van.

A vizeletben a carbamidot a *Bunsen*-féle eljárással mutathatjuk ki úgy, hogy a vizeletet ammoniás $BaCl_2$-al melegítjük, amikor is CO_2 képződik, mely mint $BaCO_3$ kicsapódik. A leszűrt és lemért $BaCO_3$-ból kiszámítható a keletkezett CO_2, majd ebből a carbamid mennyisége.

A carbamid leszármazottja

a carbazid és **a semicarbazid** $\left[\left(CO{<}^{NH-NH_2}_{NH-NH_2} \right)$ és $\left(CO{<}^{NH-NH_2}_{NH_2} \right) \right]$

Az utóbbi aldehydekkel és ketonokkal kristályos anyagokat, *semicarbasonokat* képez, melyek ilymódon aldehydek és ketonok kimutatására szolgálnak:

$$(CH_3CO-CH_3) + NH_2-NH{>}^{NH_2}CO = CH_3-C(CH_3)=N-NH-CO-NH_2$$

semicarbazon

Ha a carbamidba savgyökök lépnek, akkor *ureidek* keletkeznek. Ilyen ureid

a hydantoinsav $\left(CO{<}^{NH-CH_2COOH}_{NH_2} \right)$, melynek anhydridje

a hydantoin $\left(CO{<}^{NH-CO}_{NH-CH_2} \right)$

Ez a répa fiatal aethiolált hajtásainak nedvében fordul elő.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Kéntartalmú szénsavszármazékok.

Szénkéneg (CS_2). Ez a vegyület a trithioszénsavnak ($S=C<^{SH}_{SH}$) leszármazottja, mert az SO_2 leválása mellett szénkéneget alkot, épen úgy, mint ahogy a $O=C<^{OH}_{OH}$ víz leválása mellett CO_2-t képez.

Erősen fénytörő, aromás szagú folyadék, mely könnyen meggyulad, SO_2-t és CO_2-t képezvén. Ha a szénkéneg kellemetlen szagú, akkor tisztátlanságok vannak benne. Vízben oldhatatlan, alkohollal és aetherrel minden arányban keverődik. Hirtelen elpárologtatva a szénkéneg egy része megszilárdul. Jellemző, hogy bizonyos melegítést is elbír és hogy közönséges hőmérsékletnél a halogenek csak gyengén hatnak reá. Gőzei belélegezve szédülést és fejfájást okoznak, kisebb állatok el is pusztulnak tőle. Kíváló szer a Philoxera elleni védekezésben.

Előállítható, ha a kéngőzöket izzó szénen vezetünk keresztül.

Szénkénegből készül chlor segítségével

a thiophosgen ($CSCl_2$) mint vörös füstölgő folyadék, mely különösen a nyálkahártyákra hat izgatólag.

Trithioszénsav ($S=C<^{SH}_{SH}$). A szénsavtól abban különbözik, hogy sóiból híg savak segítségével barna olajos folyadék alakjában előállítható. Ez a sav vízben oldhatatlan és kaliumsóját a Philoxera ellen használják.

Xantogensav ($S=C<^{O-C_2H_5}_{SH}$) Olajos folyadék alakjában ismerjük, mely már 25 C°-nál alkoholra és szénkénegre bomlik. A xantogensav és ennek sói a rothadást és erjedést hátráltatják. A kaliumxantogenatokat Philoxera ellen, továbbá indigonyomásnál használják. Könnyen előállítható szénkénegből és alkoholos kalilúgból.

A xantogensav sói rézsókkal sárga csapadékot adnak.

Szénoxysulfid ($O=C=S$). Képződik mint gyulékony, kellemetlen szagú gáz, ha szénmonoxyd és kéngőzöket hevített csövön vezetünk keresztül.

Thiocarbamid ($S=C<^{NH_2}_{NH_2}$). A carbamidnak analog kénvegyülete. Kristályos test, mely vízben és alkoholban könnyen oldódik és 180 C°-nál olvad. Savakkal sókat képez.

$KMnO_4$ hatása alatt carbamiddá alakul át. A normális vegyületeken kívül még olyanokat is képez, melyeknél a thiocarbamidra a ($SH-C\leqslant^{NH}_{NH_2}$) szerkezetet kell feltételezni.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Előállítható cyanamidból és kénhydrogenből:

$$CN—NH_2 + SH_2 = S=C<^{NH_2}_{NH_2}$$

Guanidin leszármazottak.

Guanidin ($NH=C<^{NH_2}_{NH_2}$). Szerkezetét úgy képzeljük el, mintha a carbamidban az oxygent a NH-csoporttal cseréltük volna ki. Vízben és alkoholban jól oldható kristályokat ad, melyek erősen lúgos tulajdonságúak. Savakkal a guanidin jól kristályosodó sókat alkot. Elszappanosításánál ammonia és carbamid keletkezik.

Ez a vegyület a cukorrépában a methyl, leszármazottjai pedig a vizeletben találhatók meg. Az állati testben valószínűleg aminosavakból képződik, így talán az argininből mint melléktermék a szövetek autolysisénél.

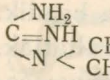
Mesterségesen előállítható orthoszénsavesterből és ammoniagázból, amikor a keletkezett tetraaminmethanból egy molekula NH_3 válik le guanidinképződés mellett:

$$^{NH_2}_{NH_2}>C<^{NH_2}_{NH_2} = NH_3 + NH=C<^{NH_2}_{NH_2}$$

A guanidin előállítható cyanamid és ammoniumjodid hevítésével is:

$$N\equiv C—NH_2 + NH_4J = NH=C<^{NH_2HJ}_{NH_2}$$

Kreatin. Kristályos, erősen lúgos tulajdonságú test, mely savakkal kristályos sókat alkot. Egyes kutatók szerint a kreatin képződése nincs szoros összefüggésben az állati szervezet fehérje anyagcseréjével. Lúgokkal hevítve vizet vesz fel és carbamidra meg methylglykokollra bomlik:

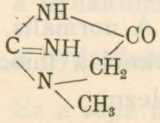


$$+ H_2O = CH_2<^{N<^{H}_{CH_3}}_{COOH} + CO<^{NH_2}_{NH_2}$$

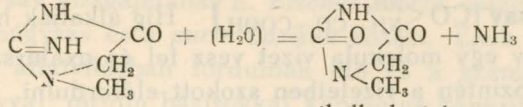
Megtalálható az izomnedvben, az agyban, a vérben és a vizeletben.

A kreatint a *kreatinase* enzym bontja.

Kreatinin. Ez a vegyület az előbbinek a belső anhydridje. Szintén erős bázis, mely a vizeletben fordul elő. Chlorzinkkel kettős sót képez. Bacteriumok a kreatininből methylhydantoint alkotnak:



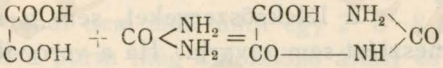
© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.



methylhydantoin

HUGYSAV CSOPORT VEGYÜLET.

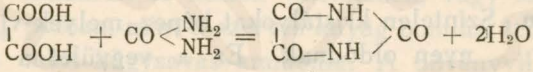
Ha egy kétbázikus savból és carbamidból egy molekula víz kilép, keletkeznek az ursavak. Így oxalsavból és carbamidból egy molekula víz kilépése mellett keletkezik az *oxalursav*, amely mint ammonsó a normális vizeletben található meg:



oxalursav

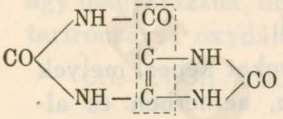
Mivel az ursavak egy szabad COOH-csoportot tartalmaznak, azért savtulajdonsággal bírnak.

A carbamid azonban úgy is kapcsolódhatik egy kétbázikus savval, hogy két molekula víz lép ki és ekkor az ureidek és pedig a *monoureidek* keletkeznek:



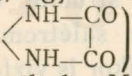
parabansav

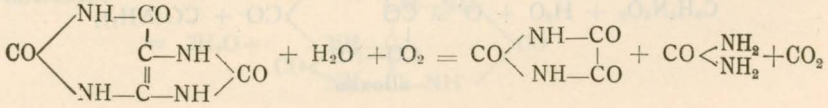
A keletkezett parabansav szintén savtermészetű, dacára, hogy nem bír carboxylgyökökkel és pedig azért, mert a CO-csoport tompítja az NH-csoport lúgosságát és ezáltal az NH hydrogenje fémekkel kicserélhető. Ha azonban a savakhoz két carbamidgyököt kapcsolunk, akkor a *diureideket* kapjuk, melyek között a húgysav az állati physiologiában nagy szerepet játszik.



A húgysav keletkezését úgy képzeljük el, mintha két carbamidgyök az acrylsav maradék vázához kapcsolódna.

Mivel az összes itt tárgyalt vegyületek a húgysavval szoros összefüggésben állanak, azért nyerték a „húgysav csoport" elnevezést.

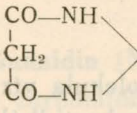
Parabansav () Előállítható carbamidból és oxalsavból vízelvonás által. Mint vízelvonószer phosphoroxychlorid használatos. Előállítható húgysavból is, ha ezt salétromsavval oxydáljuk:



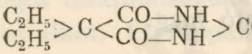
© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Oxalursav ($CO<^{NH_2}_{NH-CO-COOH}$) Híg alkaliák hatása alatt a parabansav egy molekula vizet vesz fel és oxalursav keletkezik belőle. Szintén a vizeletben szokott előfordulni.

Barbitursav. Színtelen, nagy prizmákat alkot. A malonsav és carbamid hevítésénél keletkezik. Ha a methylen gyökében a két hydrogen atomot két C_2H_5-gyökkel helyettesítünk, keletkezik



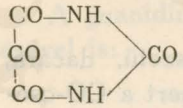
a veronal, mely mostanában a legelterjedtebb szer álmatlanság ellen. A veronal a hatásában kétszer olyan erős, mint a chloralhydrat, sem a lélekzőszerveket, sem a szívet nem támadja, de az emésztést sem zavarja. Ha a veronalban az aethylgyököt a C_6H_5-gyökkel helyettesítjük, keletkezik



a luminal, amely még sokkal erősebb hatású, mint a veronal és igen erős álmatlanságnál és epileptikus megbetegedéseknél rendelik.

A medinal a veronal natriumsója, amely szintén igen jó szer álmatlanság ellen.

Alloxan. Színtelen kristályokat képez, melyek vízben könnyen oldódnak. Ez a vegyület a *mesoxalsav* ureidja. Híg alkaliákkal főzve két molekula vizet vesz fel és mesoxalsav és carbamid keletkezik belőle:



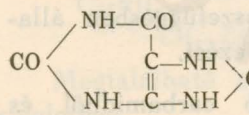
$$CO<^{CO-NH}_{CO-NH}>CO + 2H_2O = CO<^{COOH}_{COOH} + CO<^{NH_2}_{NH_2}$$

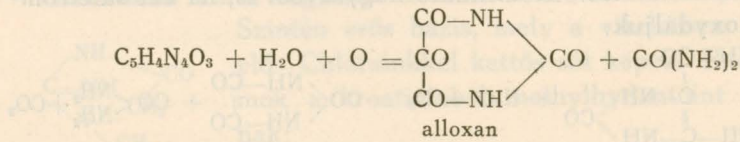
mesoxalsav

Az alloxan húgysavból is keletkezik hideg salétromsav hatása alatt.

A vizes oldat ferrosulfattal kék színt ad.

Húgysav. Színtelen és szagtalan kristályokat képez, melyek vízben nagyon nehezen, aetherben és alkoholban pedig nagyon könnyen oldódnak. A húgysav structur összetételét kivizsgálhatjuk, ha salétromsavval óvatosan oxydáljuk, amikor is vízfelvétel mellett alloxan és carbamid keletkeznek:

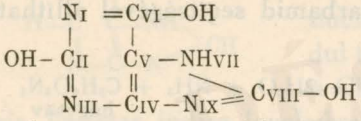




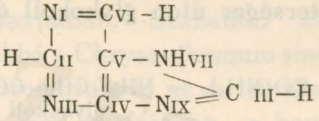
alloxan

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A húgysav vizsgálatánál *E. Fischer* szoros összefüggést mutatott ki a húgysav és a *purin bázisok* között. Ezek a bázisok a növény- és állatvilágban fordulnak elő és a szénhydratokkal, phosphorsavval, piridin bázisokkal kapcsolva képezik a nucleinsavakat. *E. Fischernek* sikerült húgysavból reductioval purint előállítani:

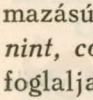


húgysav tautomer alakja



purin

A húgysav tehát nem más, mint egy *2—6—8 trioxypurin.* A húgysavon kívül a purin még különböző állati és növényi származású derivatokat is képez, így a *xanthynt, hypoxanthynt, guanint, coffeint, theobromint, theophyllint.* A puringyök magában foglalja a pyrimidin gyököt, mely szintén a nucleinsavak felépítésében vesz részt és azonkívül az imidazol gyököt.



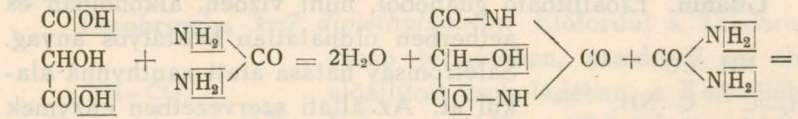
pyrimidin gyök

imidazol gyök

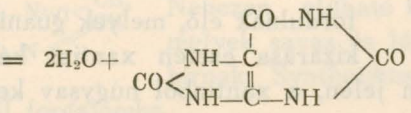
A húgysav előfordul nagyobb mennyiségben a madarak és hüllők vizeletében, vagy szabad állapotban, mint a szerves anyag bomlási terméke, vagy mint húgysavas ammonia. A növényvilágban nem fordul elő. Emlősöknél a vizeletben kis mennyiségben (így az ember vizeletében naponta 1·5 gr.) található. A növényevők vizeletében majdnem teljesen hiányzik. A madaraknál és hüllőknél a húgysav legnagyobb része aminosavakból képződik, míg az ember vizeletében előforduló kevés húgysav a nucleinsavak purin bázisaiból veszi eredetét. A húgysav keletkezését a madaraknál és hüllőknél úgy magyarázzuk, hogy az aminosavakból tejsav keletkezik, mely tartronsavvá oxydálódik:

$$\underset{\text{tejsav}}{CH_3—CHOH—COOH} + 3O = \underset{\text{tartronsav}}{COOH—CHOH—COOH} + H_2O$$

ez pedig carbamiddal dialursavvá alakul, mely megint carbamiddal húgysavat képez:



tartronsav



© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A húgysav kóros esetekben mint natriumsó felszaporodik a vérben és az izületben kiválva, a *köszvényt* okozza, sokszor pedig phosphorsavas natriumot tartalmazó *húgykövek* alakjában válik le a húgyhólyagban.

A húgysav könnyen előállítható kígyó ürülékéből, ha azt NaOH-al kifőzzük és azután kénsavval a húgysavat kicsapjuk. Mesterséges úton glykokoll és carbamid segítségével állíthatjuk elő:

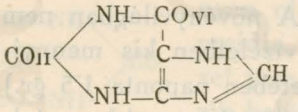
$$CO(NH_2)_2 + \underset{\text{glykokoll}}{NH_2—CH_2—COOH} = 2H_2O + NH_3 + \underset{\text{húgysav}}{C_5H_4O_3N_4}$$

vagy pedig trichlortejsavamidból és carbamid olvasztásával:

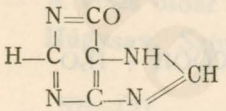
$$CO(NH_2)_2 + \underset{\text{trichlortejsavamid}}{CCl_3—CHOH—CONH_2} + CO(NH_2)_2 =$$
$$= 3HCl + H_2O + NH_3 + \underset{\text{húgysav}}{C_5H_4O_3N_4}$$

A húgysav HNO_3-al szárazra párolva, ammoniával vörös színt ad, ez azonban NaOH hozzáadásra kékbe csap át. Ez az úgynevezett *murexyd reactio.*

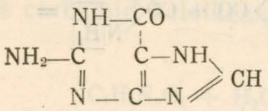
Xanthyn. Színtelen por, gyenge lúgos tulajdonsággal. A xantyn egy *2—6 dioxypurin.* Előfordul a húgykövekben, azután a nucleinsavakban. Nagyon el van terjedve a csiranövényekben, az erjesztő sejtekben, a répa nedvében és a teában. *E. Fischer* húgysavból állította elő. *Knapp* szerint az állati szervezetben, carbamidból, methylglyoxalból, ammoniából és formalaldehydből keletkezhetik.



Hypoxanthyn (Sarkin). *6 oxypurin.* Ez a vegyület előfordul a lucerna és a tök magjaiban, azután a búzában és a zabban. Előfordul továbbá gombakivonatokban és a talajban, a májban és a húsban. Az állati szervezetben a nucleinsavakból enzymek segítségével keletkezik. Vízben kevéssé oldódik.



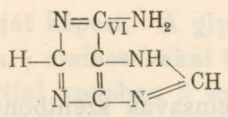
Guanin. Előállítható guanóból, mint vízben, alkoholban és aetherben oldhatatlan kristályos anyag. Salétromsav hatása alatt xanthynná alakul át. Az állati szervezetben enzymek fordulnak elő, melyek guaninból oxygen kizárása esetén xantint képeznek, ha azonban oxygen van jelen, a xantinból húgysav keletkezik.



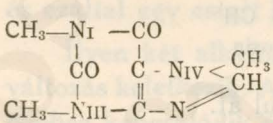
© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Ez a bázis előfordul a guanóban, a pók ürülékében, a hüvelyesek magjában, a cukornádban és a cukorrépában. Továbbá előfordul füvekben és a tök csiranövényében.

Adenin. *6 aminopurin.* Előfordul a Thea- és a Morus-fajok leveleiben, a cukorrépa nedvében, továbbá az erjesztő sejtek és a búza nucleinsavjaiban. Szabadon előfordul továbbá a Chrysanthemum sinense, a Ch. coronarium és az Artemisia vulgaris, varietas indica leveleiben, a rizs korpájában, a bambusz sarjhajtásaiban. A csiranövényekben a hypoxantin helyettesíti. Szintén nucleinek bomlási terméke. Enzymek által oxygen kizárása mellett hypoxantinná alakul át.



Coffein. *1—3—7 trimethylxantin.* Selyemfényű tűk, melyek 234 C°-nál olvadnak; vízben és alkoholban könnyen oldódnak. Ezt a vegyületet a növénybázisokhoz, az alkaloidákhoz számítjuk. Citromsavhoz és kávésavhoz kötve előfordul a kávébabban (Coffea arabica, C. liberica) 1—1·5% és a tea levelében 2—4%-ban. Előfordul továbbá a Kola-dióban, a cacaóban, azután a paraguayi teában (Ilex paraguariensis) leveleiben és a Scilla maritima hagymájában.



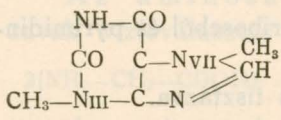
Előállíthatjuk a tea leveleiből, ha ezeket forró vízzel kifőzzük és ólomacetattal kicsapjuk a cservavakat. Ha a csapadékot leszűrtük és a leszűrt folyadékból a felesleges ólmot SH_2-vel eltávolítottuk, akkor a visszamaradt oldatból a coffein tűk alakjában válik ki, ha ezt forrón besűrítjük és hirtelen lehűtjük.

E. Fischer ezt a vegyületet mesterséges úton húgysavból állította elő.

A coffeint nagyban guanóból állítják elő. Legújabban gyárilag is előállítják.

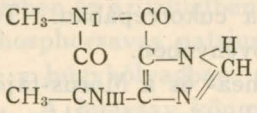
A coffein chlorvízben oldva és NH_4OH-val bepárolva ibolyaszínű reactiót ad. A coffein a szívműködést erősíti.

Theobromin. *3—7 dimethylxantin.* Előfordul a Theobroma cacao termésében, azonkívül az ebből előállított csokoládéban, a Kola-dióban. Nehezen oldható kristályokat képez, melyek savas és lúgos tulajdonságokkal bírnak. Synthetikus úton előállítva, mint *agurin* kerül forgalomba.



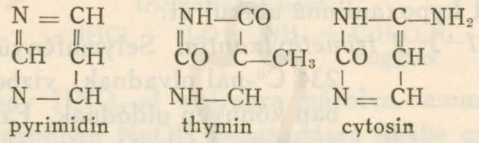
© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Theophylin. *1—3 dimethylxantin.* A tea leveleiben fordul elő és a legerősebb vizeletkiválasztó szer. Ma már synthetikus úton állítják elő és mint *theocin* kerül forgalomba.



A pyrimidinek.

Az állati sejtmagban előforduló nucleinsavak széntbontásánál három vegyület képződik és pedig a *thymin*, a *cytosin* és az *uracil*, mely utóbbi az előbbi kettő oxydatiója kapcsán keletkezik. Mind a három vegyület a *pyrimidin* gyököt tartalmazza:



A thymin oxydálva carbamiddá alakul át.

A cytosin szerkezete egy *2* vagy *6 aminopyrimidin.* Igen nehezen oldódik vízben, alkoholban és aetherben.

Az uracyl egy *2—6 dioxypyrimidin.*

A pyrimidinek a nucleinsavakban cukrokhoz kapcsolódnak.

Nucleinsavak.

A nucleinsavak az úgynevezett nucleoproteidek fontos alkotórészei és a sejtmagban fordulnak elő. A teljes hydrolyzisnél phosphorsav, cukor, cytosin, thymin, uracil, adenin és guanin keletkezik belőlük.

Megkülönböztetünk *nucleotidokat* és *nucleosidokat.*

A nucleotidok közül

az inosinsav phosphorsavból, *d* riboseból, hypoxantinból,

a guanilsav phosphorsavból, *d* riboseból és guaninból áll. A pankreasból állították elő.

Ha bázikus pyrimidin- és purinvegyületek csak cukrokkal kapcsolódnak, akkor

nucleosidok képződnek. Rendesen *d* riboseból és pyrimidin- vagy puringyökökből állanak.

A nucleinsavak szerkezete még nincs tisztázva.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Aminosavak.

Ha az ecetsavban a methylgyök egyik hydrogenjét a NH_2-csoporttal helyettesítjük, a (CH_2—NH_2—COOH) szerkezetű *glykokoll*-aminosav keletkezik, amely az aminosavsorozatnak első tagját képezi. A glykokoll α aminosav, de megkülönböztetünk β és γ aminosavakat is, aszerint, hogy az amingyök a COOH-csoporttal szemben β vagy γ állásban foglal-e helyet:

$$\underset{\beta\ \text{aminosav}}{CH_2—NH_2CH_2COOH}\ ;\ \underset{\gamma\ \text{aminosav}}{CH_2—NH_2—CH_2—CH_2—COOH}$$

A glykokollban a nitrogen háromértékű és ha benne a nitrogenhez kapcsolt hydrogeneket CH_3-gyökökkel helyettesítjük, a COOH-csoport hydrogenje is helyettesíthető egy methylgyökkel és ezáltal egy estert kapunk. $\left(CH_2N\begin{matrix}/\!/(CH_3)_2\\ —CO—O—CH_3\end{matrix}\right)$

Ilyen két alkylos aminosavesternél azután intramolekuláris változás keletkezik. A COOH-csoporthoz kapcsolt methyl a nitrogenhez kapcsolódik és a nitrogen ötértékűvé alakul át, az egész vegyület pedig cyklikus structurát vesz fel és keletkezik a betain

$$\left(\begin{matrix}CH_2—N\equiv(CH_3)_3\\ |\qquad\ \ |\\ CO—O\end{matrix}\right)$$

Hogy a betain valóban ilyen szerkezetű, legjobb bizonyítéka az, hogy trymethylaminból és chlorecetsavból állíthatjuk elő:

$$N\equiv(CH_3)_3 + CH_2—Cl—COOH = N\begin{matrix}\equiv(CH_3)_3\\ —\boxed{Cl}\\ ——CH_2COO\boxed{H}\end{matrix} \rightarrow =$$

$$= HCl + \begin{matrix}CH_2—N\equiv(CH_3)_3\\ |\qquad\ \ |\\ CO—O\end{matrix}$$

Mivel az aminosavaknál a COOH csoport megmaradt, azért savas tulajdonságúak, de a NH_2 csoport jelenléte képessé teszi őket arra, hogy anorganikus savakat felvegyenek és azokkal sókat képezzenek. Így a glykokoll kétféle sót képezhet:

$$NH_2—CH_2—COONa \quad \text{és} \quad HCl—NH_2—CH_2COOH$$

A z a m i n o s a v a k t u l a j d o n s á g a i. Az aminosavak vízleválasztás mellett anhydrideket képeznek:

$$2(NH_2—CH_2—COOH) = H_2O + NH_2—CH_2—CO—O—CO—CH_2—NH_2$$

Az aminosavak hevítéssel ammonia leválasztása mellett könnyen telítetlen savakká alakulnak át:

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

$$NH_2—CH_2—CH_2—COOH = CH_2=CH—COOH + NH_3$$

A γ aminosavak laktonokat alkotnak:

$$NH_2—CH_2—CH_2—CH_2—COOH = H_2O + CH_2—CH_2—CH_2—C=O$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |——NH———|$$

Az aminosavakra jellemző, hogy $FeCl_3$-al vizes oldatban vérvörös színreactiót adnak, merkuronitrat vizes oldatából melegítéssel Hg-t választanak le és hogy salétromsavval diazotálhatók. Azonosságuk megállapítása úgy történhetik, hogy benzoylchloriddal jól kristályosodó vegyületet képeznek:

$$CH_3CH_2NH_2COOH + C_6H_5COCl =$$
benzoylchlorid
$$CH_3CHNH—CO—C_6H_5—CO—OH + HCl$$

Az aminosavaknak az a tulajdonságuk, hogy a carboxyl OH csoportja helyébe egy aminosav gyököt helyettesíthetünk és pedig úgy, hogy a kapcsolódás az NH_2-gyök segítségével történik. Ilymódon két glykokoll egymásba kapcsolódván, glycylglycin képződik:

$$NH_2—CH_2—CO—NH—CH_2—COOH$$

E. Fischer ilyen kapcsolással polypeptideket állított elő és valószínű, hogy a fehérjékben is ilyen kapcsolások fordulnak elő.

Az aminosavak kristályos testek, az alacsonyabb rendűek vízben oldódnak. A monoaminosavak sav természetűek, míg a diaminosavak határozott bázisok. Jellemző az aminosavakra, hogy a levegő oxygenjével szemben érzéketlenek, ha azonban vizes oldatukat a levegőn vérszénnel rázzuk, igen gyorsan oxydálódnak.

Egyes aminosavak alkoholos erjedésen mennek keresztül és belőlük CO_2- és NH_3-gáz leválása mellett alkoholok képződnek. Így keletkeznek az amylalkoholok, amelyek a kozmás olajokat*) képezik.

Az aminosavak előállítása. Az aminosavak mint a fehérje bomlási termékei képződnek, ha azokat híg savakkal vagy lúggal főzzük, vagy pedig különböző enzymek hatásának tesszük ki, ahogy ez a természetben az állatok emésztő szervében történik.

Ilyen enzymek a *tripsin* és az *erepsin*, melyek a fehérjéből

*) Ezek az erjedésnél képződő magasabb molekulasúlyú alkoholok. Fő alkatrészük az amylalkohol.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

polypeptideket és aminosavakat képeznek. Ha a fehérjéket az előbb említett módon híg savakkal főzzük, egy sereg aminosav keletkezik, melyeket *E. Fischer* kutatásainak eredményeképen az esterjeik segítségével választanak el egymástól. Az aminosavak alkohollal concentrált sósav hatása alatt estereket képeznek, melyek az NH_2 csoport miatt a sósavval sókat alkotnak:

$$NH_2—CH_2—COOH + C_2H_5OH + HCl =$$
$$= HCl—NH_2—CH_2—CO—O—C_2H_5 + H_2O$$

A fehérje sósavas hydrolyzisénél hűtéssel és vacuumba való sűrítéssel a glutaminsavchlorhydrat válik le. Ennek leszűrése után az oldatot absolut alkohollal keverjük és sósavgázt vezetünk be. Ekkor az aminosavak esterjei keletkeznek, melyek könnyen leválaszthatók. Az aminosavakat ezekből a savas esterekből lúgokkal vagy C_2H_5ONa segítségével szabadíthatjuk fel. A szabad aminosavestereket aztán 10—15 mm. nyomás mellett fractionáljuk.

Az aminosavak tisztán mesterséges úton a következő eljárásokkal állíthatók elő:
chlorozott zsírsavakból, ha azokba ammoniát vezetünk:

$$CH_2Cl—COOH + 2NH_3 = NH_2—CH_2—COOH + NH_4Cl$$

aldehydekből és ammoniumcyanidból:

$$CH_3—C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + NH_4CN = CH_3—C\begin{matrix}CN\\NH_2\\H\end{matrix} + H_2O$$

ha a keletkezett nitrileket vízzel elszappanosítjuk:

$$CH_3—C\begin{matrix}CN\\NH_2\\H\end{matrix} + 2H_2O = NH_3 + CH_3—CH\begin{matrix}NH_2\\COOH\end{matrix}$$

Egybázikus monoaminosavak.

Aminoecetsav vagy *glykokoll* ($CH_2—NH_2—COOH$). A glykokoll monoklin, édesízű kristályokat képez, melyek 232—236 C^0-nál olvadnak; forró vízben könnyen, hideg vízben nehezen, aetherben és alkoholban pedig egyáltalában nem oldódnak.

Előfordul szabadon a cukorrépában, azután benzoesavhoz kötve a növényevők vizeletében mint hippursav

$$(C_6H_5CO—NH—CH_2—COOH)$$

Előállítható, ha enyvet vagy selymet híg savakkal vagy $Ba(OH)_2$-al főzünk. Synthetikusan előállítható, ha hippursavat savakkal főzünk.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Glykokoll képződik azonkívül, ha monochlorecetsavat ammoniával kezelünk:

$$CH_2Cl—COOH + 2NH_3 = NH_2—CH_2COOH + NH_4Cl$$

A növényi fehérjék igen kevés glykokollt tartalmaznak.

Az aminoecetsav alkohollal sósav hatása mellett estert képez, a glykokollaethylestert ($NH_2—CH_2—CO—O—C_2H_5$), amely salétromos sav hatása alatt diazoecetestert hoz létre:

$$CH_2—NH_2—CO—O—C_2H_5 + HNO_2 = C_2H_5O—CO—C\begin{matrix}\diagup H \\ —N \\ \diagdown \| \\ \quad N\end{matrix} + 2H_2O$$

Ez a vegyület különösen hydrogen ionokra nagyon érzékeny és velük vizes oldatban glycolsavestert képez.

A glykokoll salétromos savval oxysavat ad:

$$NH_2—CH_2—COOH + HNO_2 = N_2 + H_2O + \underset{\text{oxysav}}{CH_2OHCOOH}$$

rézcarbonattal főzve pedig gyönyörű kék kristályokat képez [$(NH_2—CH_2—COO)_2Cu$].

Az aminoecetsav vizes oldata $FeCl_3$-al vörös színt ad.

A glykokoll methyl leszármazottjai a sarkosin és a betain.

A sarkosin ($CH_3—NH—CH_2—COOH$) a coffein- és a kreatinből képződik. Szabadon nem fordul elő.

A betain $\left(\begin{matrix}CH_2—N\equiv(CH_3)_3 \\ | \qquad\quad | \\ CO——O\end{matrix}\right)$ (trimethylglykokoll) tulajdonképen cholin leszármazott. Előfordul a cukorrépában és a Lycium europaeum leveleiben, továbbá az anyarozsban és az Amanita muscariában. Vízben könnyen oldódó, édes kristályok. Savakkal sókat alkot.

Alanin ($CH_3—CHNH_2—COOH$) (aminopropionsav). Szabad alanin előfordul egyes magasabb rendű gombákban. Így pld. egyes Cortinellus-fajokban és a Boletus edulisban. Kötött állapotban a növényi proteinekben fordul elő. Így pld. a tejnek 10%-át teszi ki.

Ez az aminosav egy asymmetrikus carbon atommal bír, ezért *d, l, dl* alakban ismerjük. A *d* alanin a legtöbb fehérje hydrolyzisénél keletkezik. A *dl* alanin pedig chlorpropionsavból és ammoniából:

$$CH_3CHCl—COOH + 2NH_3 = NH_4Cl + CH_3—CHNH_2—COOH$$

vagy aldehyd ammoniából és cyanhydrogenből állítható elő:

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

$$CH_3—CHOH—NH_2 + HCN = CH_3—CH<\begin{matrix}NH_2\\CN\end{matrix} + H_2O$$

$$CH_3—CH<\begin{matrix}NH_2\\CN\end{matrix} + 2H_2O = CH_3—CHNH_2—COOH + NH_3$$

A *dl* alaninből erjesztővel az activ alakok elválaszthatók. A *d* alanin vízben könnyen oldódik és forgása $\alpha_D^{20} = +2{\cdot}7$. Lehetséges, hogy a növény a fehérjeképződésnél, mint közbeeső terméket, alanint képez.

d valin $[(CH_3)_2=CH—CHNH_2—COOH]$ (α-aminoisovaleriansav). Előfordul a hasnyálmirigyben és a Lupinusok csiranövényeiben, továbbá a Vicia sativa és a Phaseolus vulgaris csiranövényeiben s végül az ementhali sajtban. Fehérjékben csak kevéssé fordul elő; fényes, vízben nehezen oldódó lemezeket képez.

Leucin. Az *l* leucin zsíros tapintatú, 293—295 C° körül olvadó lemezeket alkot, melyek vizes oldatban balra, savanyú vagy lúgos oldatban jobbra forgatnak. A fehérjékből még egy *d* isoleucin is keletkezik.

Ez az aminosav fehérjék hydrolyzisénél és rothadásánál keletkezik. Előfordul az Amanita muscariában, a cukorrépa melassban, a krumpli gumójában, a bab és a tök csiranövényeiben, de különösen nagyobb mennyiségben a Boletus edulisban lelhető fel. Előfordul azonkívül a Ranunculus aquatilisban, a Soja hispidában, az Aesculus hippocastanum rügyeiben, a Psaliota campestrisben. Megtalálható továbbá a halak husextractumában, a vizeletben, a májban, különösen typhusnál, leukemiánál és májathrophiánál. Az állati szervezetben az előfordulása in vivo nem biztos, miután a legtöbb adat post mortalisan lett megállapítva. Phosphormérgezés után a szervezetben jól kimutatható. A fehérjékből rendesen az *l* leucin válik le. Bázikus fehérjékben hiányzik. Mesterséges úton előállítható isovalerianaldehydammoniából és cyanhydrogenből:

$$(CH_3)_2 = CH—CH_2—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}HOH + HCN =$$

$$= H_2O + (CH_3)_2 = CH—CH_2—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}HCN$$

$$(CH_3)_2 = CH—CH_2—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}HCN + 2H_2O = (CH_3)_2 = CH—CH_2—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}H—COOH + NH_3$$

leucin

A leucin és az isoleucin az alkoholos erjedésnél bomlást szenved és ammonia, azután CO_2 leválás után kozmás olajok (amylalkoholok) keletkeznek. A *d* leucinből keletkezik az isoamylalkohol:

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

$$(CH_3)_2{=}CH{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}{-}COOH + H_2O =$$

$$= (CH_3)_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2OH + CO_2 + NH_3$$

isoamylalkohol

isoleucinből pedig az activ amylalkohol keletkezik:

$$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>CH{-}\overset{\displaystyle NH_2}{\underset{\displaystyle H}{C}}{-}COOH + H_2O = \begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>CH{-}CH_2OH + CO_2 + NH_3$$

activ amylalkohol

Így tehát az alkoholos erjedésnél keletkezett kozmás olajok nem a cukroknak bomlási termékei. Ha fehérjék az állatok vékony belében enzymek hatása alatt aminosavakra bomlanak, közöttük mindig megtalálható az *l* leucin. Kóros állapotoknál a májban *l* leucinből aceton keletkezik, mely a vizeletben kimutatható. Az aceton a leucin $\begin{matrix}CH_3 & CH_3\\ \diagdown CH \diagup\end{matrix}$ csoportjából képződik.

Kétbázikus monoaminosavak.

Asparaginsav. Rhombusos prizmákat képez. Salétromsav hatása alatt almasavvá alakul víz leválasztás és szabad nitrogen fejlődés közben.

$$NH_2{-}\underset{\displaystyle CH_2COOH}{\underset{|}{CH}}{-}COOH$$

Az *l* asparaginsav lúgos oldatban balra, savas oldatban jobbra forgat $\alpha_D^{20} = +25{\cdot}7$. Megtalálható a cukorrépa nedvében, a bab és a tök csiranövénykékben és a Morusfajok leveleiben, azután a Tritonia nodosa mirigy váladékában és a különböző fehérjék hydrolyzisénél keletkezett termékek között.

Asparagin. Ez a vegyület az asparaginsavnak az amidja és mivel a spárgában (Asparagus officinalis) találták meg legelőször, innét kapta a nevét. A növények — különösen hüvelyesek — csirázásánál, így a bab, a lupinus, a tök csirázó magjaiban keletkezik nagyobb mennyiségben, ha a csiráztatást a sötétben végezzük. A Lupinus luteus csiranövényeiben 20 %-ra emelkedhetik az asparagintartalom. Az asparagin megtalálható azonkívül a burgonya és a Dahlia gumójában, fejlődésben lévő rügyekben; azonban alvó rügyekben hiányzik. Jellemző, hogy a hüvelyesek magjaiban csirázás előtt hiányzik az asparagin. Megtalálható végül a Robinia gyökereiben, a Leguminosékban, egyes füvekben és a Coniferák csiráinak magjaiban. Az asparagin mennyiségét a sötétben felnevelt csiranövényekben a következő adatok mutatják:

$$NH_2{-}\underset{\displaystyle CH_2{-}CO{-}NH_2}{\underset{|}{CH}}{-}COOH$$

Vicia nedve 1 literben 5—6 gr.

Phaesolus nedve 1 literben 14 gr.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Bükköny (Vicia sativa) nedve 1 literben 40 gr.
Vicia száraz anyagának 10·5%-a (hipokotyl).
Vicia gyökér anyagának 10·6%-a.
Burgonya ethiolált csiranövényei 3%.

Cukorrépa (Beta vulgaris rapa f. altissima) csiranövénye 2—3%.

Az asparagin fontos nitrogen tápanyag az alacsonyabb rendű növények mesterséges felnevelésénél, de úgylátszik tápoldatokból egyes magasabb rendű növények is fel tudják venni és belőle glycose jelenlétében fehérjéket képeznek (árpa, Sorghum).

Az asparaginnak a növény csirázásánál igen fontos szerepet kell játszania, mert a tartalék fehérjékből igen nagy mennyiségben keletkezik a csirázásnál, mihelyt a csiranövénykéket sötétben neveljük fel. Az asparaginnak a szerepe valószínűleg abban áll, hogy miután a növény igen takarékosan használja el a nitrogent, az asparagin az az anyag, amellyé a tartalék fehérjék átalakulnak, hogy ilymódon szállítható alakban lehessenek. Ha már most az asparagin a zöld növekedő növényi részekbe érkezik, akkor ott a fény hatása és a szénhydratok jelenlétében az asparaginból újból fehérje képződik, amelyet a növekedésben lévő növényi rész újból felhasznál.

Igen valószínű, hogy a növényi fehérjékben az asparagin mint építő alkatrész fordul elő és a fehérjéknek savakkal való hydrolyzisénél a keletkezett asparaginsav elveszíti a $CONH_2$, könnyen elszappanosítható amidogyököt. A csirázásnál keletkezett asparagin nemcsak a tartalék fehérjék hydrolyzisének eredménye, hanem miután a csiranövénykékben lévő mennyisége nagyobb, mint a fehérjében lévő asparaginsav és glutaminsav mennyisége, úgy valószínű, hogy az asparagin a fehérjék hydrolyzise után a fehérjék alkatrészeiből synthezis útján jön létre, amit *Schulze* igazolt, kimutatván, hogy amikor a fehérjebomlás megszűnik, az asparaginképződés még tovább is folytatódott, miközben az asparagin tömegének növekedése lépést tartott a többi kristályos nitrogentartalmú vegyületek tömegének csökkenésével.

A növényekben az asparagin újabb vizsgálatok szerint a növekedő részekben primaer synthezis útján ammoniából és szénhydratokból keletkezik.

Ennél a synthezisnél valószínűleg a Ca-sók igen nagy szerepet játszanak, azonban vannak olyan növények is, amelyek a Ca-sók nélkül is képesek

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

szénhydratokból és ammoniából asparagint képezni. Az ilyen növények sok keményítőt vagy zsírt tartalmaznak (gabonaneműek).

A Leguminosék csak Ca-sók jelenlétében képesek asparagint szénhydratokból és ammoniából előállítani.

Igen valószínű, hogy az asparagin a növényben hasonló jelentőségű, mint a carbamid az állati szervezetben, amennyiben az asparagin könnyen leadható ammoniákot tartalmaz, amelyet a növény synthetikus célokra fel tud használni.

Az asparagint legkönnyebben a hüvelyesek csiranövényeinek sötétben való kipréselésével nyerhetjük. A kipréselt nedvet először felfőzzük, amikor is a fehérjék kicsapódnak. A leszűrt oldatból a kihüléskor az asparagin kikristályosodik. Az ilymódon kapott asparagin: *l asparagin* és balra forgat. Ez a modificatio nagy rhombusos kristályokat képez, melyek egy molekula kristályvizet tartalmaznak és forró vízben könnyen, hideg vízben nehezen oldódnak, alkoholban és aetherben pedig oldhatatlanok.

Híg savakkal főzve asparaginsavat ad:

$$\begin{array}{l} NH_2—CH—COOH \\ \quad\quad | \\ \quad CH_2—CO—NH_2 \end{array} + H_2O = NH_3 + \begin{array}{l} NH_2—CH—COOH \\ \quad\quad | \\ \quad CH_2—COOH \end{array}$$

salétromsavval pedig almasavat:

$$\begin{array}{l} NH_2—CH—COOH \\ \quad\quad | \\ \quad CH_2—CONH_2 \end{array} + H_2O = NH_3 + \begin{array}{l} CHOH—COOH \\ \quad\quad | \\ \quad CH_2—COOH \end{array}$$

Az asparagin savakkal és lúgokkal sókat képez.

A jobbra forgató *d* modificatio édesízű vegyület.

Glutamin. A glutaminsavnak ez az amidja és egyes csirázó magvakban az asparagint helyettesíti, mint pld. a tök csiranövénykéiben, más növényeknél pedig az asparaginnal és betainnal együtt fordul elő (cukorrépa). Különösen sok a glutaminsav az erjesztő fehérjében. Színtelen kristályokat képez, melyek savak hatása alatt, vízfelvétel mellett, könnyen bomlanak glutaminsavra és ammoniára.

$$\underset{\text{glutamin}}{COOH—NH_2—CH—CH_2—CH_2—CO—NH_2}$$

$$\underset{\text{glutaminsav}}{COOH—NH_2—CH—CH_2—CH_2—COOH}$$

Egybázikus diaminosavak.

Lysin [$NH_2—CH_2—(CH_2)_3—CHNH_2—COOH$]. Előfordul a Lupinus luteus, L. albus, Vicia sativa és a Pinus sativum csiranövényeiben, a Brassica oleracea világosságtól elvont részeiben,

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

továbbá megtalálható a Coniferák magjaiban és a burgonyagumóban; az állatvilágnál pedig a vékonybélben, mint emésztési termék, a halak húsában és a sajtban. Az állati szervezet a lysint teljesen feldolgozza.

Ez az aminosav enyv és kasein hydrolyzisénél képződik. *E. Fischer* mesterséges úton állította elő. Kristályos állapotban még nem ismeretes. Rothadásnál CO_2 válik le belőle és cadaverin keletkezik.

$$NH_2—CH_2—(CH_2)_3—CHNH_2—COOH = CO_2 + NH_2—CH_2—(CH_2)_3—CH_2NH_2$$

A lysin a búza és a rozs gliadin fehérjéiben, továbbá a hordeinben és zeinben nem fordul elő.

d ornithin ($NH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CHNH_2—COOH$). Képződik, ha az arginint baritvízzel főzzük, vagy enzymek hatásának tesszük ki, miközben carbamid válik le. Az ornithin bacteriumok hatása alatt CO_2-re és putrescinre bomlik:

$$C_5H_{12}O_2N_2—CO_2 = CO_2 + \underset{\text{putrescin}}{NH_2—CH_2—(CH_2)_3—NH_2}$$

Szabadon a természetben még nem találták meg.

d arginin. Prizmákban kristályosodik, melyek vízben könnyen oldódnak. A jobbra forgató modificatión kívül még a *dl* alakja is ismeretes. Előfordul különböző tűlevelűek csiranövénykéiben (Picea excelsa, Abies alba és Pinus silvestris). Azonfelül előfordul a Helianthus tuberosus, a Brassica rapa varietas napobrassica; a burgonya, a Dahlia variabilis gumójában, a Cichorium intybus gyökerében, végül a közönséges cukorrépában. Megtalálható kis mennyiségben egyes magvakban, így pld. Helianthus annuus (napraforgó), Lupinus albus, Soja hispida, Phaseolus vulgaris, Pisum sativum, Pinus cembra. A fehérjék közül különösen arginindúsak a Coniferák magfehérjéi.

$NH : C(NH_2)—NH—(CH_2)_3—CHNH_2—COOH$

A legkülönbözőbb fehérjék hydrolyzisénél keletkezik. Mesterségesen cyanamidból és ornithinből sikerült létrehozni.

Kéntartalmú aminosavak.

l cystin. Az *l* cystein leszármazottja. Vízben nehezen oldódik, normál sósavban forgatása $\alpha_D = -222^0$.

$S—CH_2—CHNH_2—COOH$
$S—CH_2—CHNH_2—COOH$

Az állati testnek egy nélkülözhe-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

tetlen alkotórésze és kóros tüneteknél (cystinuria) a vizeletben lép fel, de sokszor hólyagkövek alakjában válik ki. A növényfehérjék kéntartalma szintén ettől az aminosavtól ered. Szabad állapotban a növényben nem található. Megtalálták a burgonyagumó fehérjében, azután az Anthiarias toxicaria tejnedvének fehérjéjében.

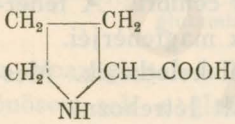
Különösen sok a cystin az állati keratinokban.

l tyrosin ($C_6H_4OH—CH_2—CHNH_2—COOH$). Selyemfényű tűk, melyek alkoholban és aetherben oldhatatlanok, forró vízben könnyen oldódnak.

Ez az aminosav szabad állapotban főleg különböző csiranövényekben fordul elő, így a Vicia sativa, Cucurbita pepo, Lupinus luteus, L. albus és a Tropaeolum majusban, továbbá a következő gumókban és répákban: Brassica rapa, Solanum tuberosum, Dahlia variabilis, Stachys tuberifera, Beta vulgaris és a Pisum sativum éretlen magjában, nemkülönben a Sambucus nigra terméseinek nedvében, a Trifolium pratenseben és a tőzegben. Az állati szervezetben normálisan a vékonybélben fordul elő. Előfordul leukémiánál a lépben, a májban és a vesében. Előfordul azonfelül még sok fertőző betegségnél (typhus, vörheny, kiütéses typhus) a vizeletben. Majd az összes fehérjék hydrolyzisénél és rothadásánál keletkezik, csak az enyvből hiányzik.

A *Millon*-féle reagenssel csapadékot ad, mely melegítéssel megvörösödik. A fehérjék *Millon* reactiója a fehérje tyrosin tartalmán alapszik. A tyrosin salétromsavval még a sárga xantoprotein reactiót is adja. Erősen hevítve a tyrosin bomlik és a bomlási termékek között megtalálható a carbolsav is. A fehérjék alkaliákkal való hydrolyzisénél *dl* tyrosin keletkezik.

α l prolyn. Vízben és alkoholban könnyen oldódik. Tű alakú kristályokat képez. Az activ modificatiók 215—220 C°-nál olvadnak. Erős szagú vegyület.



A casein hydrolyzisénél képződik. A *dl* alakból *Zemplén Géza* állította elő az activ componenseket. Szabadon az egyes növényi csirákban (Lupinus albus) fordul elő.

A prolyn a magglobulinekben 3—5%, a búza gliadinjában 13%, az árpa hordeinjében pedig 13·7%-ban fordul elő.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

POLYPEPTIDEK.

E. Fischer, aki a fehérjék synthetikus előállításának módját kutatta, különböző aminosavakat kapcsolt egymással úgy, hogy az aminosavak carboxyl gyökében lévő (OH) helyét egy másik aminosavgyök foglalta el. Az így képződött vegyületeket polypeptideknek nevezte el. Ezek a vegyületek a fehérjék részleges hydrolyzisénél keletkezett peptonokhoz hasonlítanak. Egy ilyen peptid pld. a *glycylglycin* ($NH_2—CH_2—CO—NH—CH_2—COOH$), mely két molekula glykokollból képződik víz kilépése mellett.

Ilyen peptidek a következő módon állíttatnak elő: glykokollból és absolut alkoholból conc. sósav segítségével először egy glykokollestert állítanak elő ($NH_2—CH_2—CO—O—C_2H_5$), mely hevítéssel alkohol elválasztása mellett először egy anhydridet képez: *)

$$2(NH_2—CH_2—CO—O—C_2H_5) = 2C_2H_5OH + NH<\begin{matrix}CO—CH_2\\CH_2—CO\end{matrix}>NH$$

Ez a keletkezett anhydrid híg alkaliák hatása alatt vizet vesz fel és egy dipeptid keletkezik (glycylglycin):

$$NH<\begin{matrix}CH_2—CO\\CO—CH_2\end{matrix}>NH + H_2O = NH_2—CH_2—CO—NH—CH_2—COOH$$

Ha a keletkezett dipeptidet $Cl—CH_2—CO—Cl$ hatásának tesszük ki, HCl leválás mellett, a dipeptidbe belép a $Cl—CH_2—CO$ csoport:

$$NH_2—CH_2—CO—NH—CH_2—COOH + Cl—CH_2—CO—Cl =$$
$$= Cl—CH_2—CO—NH—CH_2—CO—NH—CH_2—COOH + HCl$$

és az így keletkezett vegyületből a chlort ammoniával leválasztva egy tripeptidet kapunk:

$$Cl—CH_2—CO—NH—CH_2—CO—NH—CH_2—COOH + NH_3 =$$
$$= HCl + \underbrace{NH_2—CH_2—CO—NH—CH_2—CO—NH—CH_2—COOH}_{\text{tripeptid}}$$

E. Fischer ilymódon 16, *E. Abderhalden* 19 aminosavat kapcsolt össze. Ilyen polypeptidek a fehérjékben fordulnak elő és

*) A glycylglycin előállítható még glykokollból és chloracethylchloridból is, amikor először chloracethylglycin keletkezik, amely ammoniával egy dipeptided ad:

$$Cl—CH_2—CO—Cl + NH_2—CH_2—COOH =$$
$$= Cl—CH_2—CO—NH—CH_2—COOH + HCl$$
$$Cl—CH_2—CO—NH—CH_2—COOH + 2NH_3 =$$
$$= \underbrace{NH_2—CH_2—CO—NH—CH_2—COOH}_{\text{dipeptid (glycylglycin)}} + NH_4Cl$$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

a fehérjék óvatos bontásánál egyes polypeptideket sikerült is elválasztani. Pld. a glycin-*d*-alanint sikerült már elkülöníteni. A

$$NH_2—CH_2—CO—NH—CH_2—CO—NH—CH—CH_3—COOH$$
glycin-*d*-alanin

legtöbb polypeptid vízben könnyen, de absolut alkoholban nagyon nehezen oldódik.

A magasabb rendű polypeptidek nagyon hasonlítanak a természetes peptonokhoz, adják a biuret reactiót, 200 C° felett olvadnak és vizes oldatból $(NH_4)_2SO_4$ segítségével kicsaphatók. Forró sósav, úgyszintén az erepsin enzym hatása alatt hydrolyzálnak, de a pepsin nincs reájuk hatással. A polypeptideknek erős a forgatóképességük.

Egész biztos, hogy egyes fehérjékben polypeptid kapcsolások fordulnak elő, annál is inkább, miután *Abderhalden* a gyapotmag edestinjének részleges hydrolyzisénél egy dipeptidet és két tripeptidet mutatott ki. A dipeptid glutaminsavból és tryptophanból, a tripeptidek pedig glutaminsavból, tryptophanból és leucinből, azután tyrosinból, glykokollból és leucinből állottak. Az alacsony polypeptidek olyan tulajdonságokkal bírnak, mint a bennük lévő aminosavak. Így jellegzetes rézsókat, naphtalinsulfoderivatumokat adnak. Mihelyt azonban nagyobb számú aminosav van a polypeptidekben, úgy azok már nem kifejezetten aminosav jellegűek. Ilyen polypeptidek amorphok, az oldataik opalizálnak és belőlük a polypeptidek tanninnal és phosphorwolframsavval kicsaphatók. Ezek már egészen fehérjeszerű anyagok.

FEHÉRJÉK.

A növényi és állati sejtekben találkozunk olyan vegyületekkel, melyek C-, H-, N-, O-t és néha S-t és P-t is tartalmaznak és a sejt protoplazmájával a legszorosabb összefüggésben vannak. E nagy molekulasúlyú vegyületeknek szerkezeti összetétele ismeretlen és *fehérje-* vagy *proteintesteknek* nevezzük őket. Proteintesteknek azért hívjuk őket, mert az élő lények testének felépítésében, különösen a protoplazma felépítésében a legfőbb szerepet játszák és ezért a fehérjék az állati és növényi test minden részében megtalálhatók, mint a protoplazma kísérő anyagai. A növényekben, a kambiumban, a fiatal évgyűrűkben, rügyekben és fiatal hajtásokban, azután fiatal levelekben, egyszóval a növények élő részeiben található a legtöbb fehérje. A lomblevelek

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

12%, lúc és jegenyefenyő tűk csak 6% fehérjét tartalmaznak. Az idősebb évgyűrűk, azután az elfásodott, elhalt részek nagyon kevés fehérjét tartalmaznak. A levelekből a lehullás előtt a fehérje legnagyobb része az ágakba és a törzsbe vándorol át és a fa testében mint tartalék tápanyag raktározódik el, hogy tavasszal, a vegetatio megkezdése előtt, a reserv szénhydratokkal együtt az új sejtek protoplazmáját építse fel.

A mezőgazdasági növényekben a fehérjék szintén nincsenek egyenletesen elosztva. A fiatal élő növényrészekben található a legtöbb fehérje. Ennek mennyisége a mi mezőgazdasági növényeinknél a virágzásig emelkedik, a virágzás után azonban a zöld növényből mindinkább eltűnik és a magvakban mint tartalék tápanyag halmozódik fel. Ezért olyan fehérjedúsak a mi kenyérmagvaink.

A tartalék fehérjének a magvakban az a rendeltetése, hogy a mag csirázásánál keletkezett csiranövényke ezekből a fehérjékből addig tudjon táplálkozni, míg annyira kifejlődik, hogy a gyökerein és levelein keresztül a földből és a levegőből táplálkozhassék.

Egyes magvak a következő fehérje tartalommal bírnak: rozs 11%, zab 10%, kukorica 10·1%, Lupinus magvak 38·1%.

A fontosabb takarmányok a következő fehérje tartalommal bírnak (*Ebermayer* szerint): búzaszalma 3%, zabszalma 4%, lucerna 14·7%, havasi széna 11%.

Az állati származású egyes anyagok fehérje tartalma a következő: ökörhús 21·9%, borjúhús 15·3%, tyúktojás 14·1% stb.

A növényekben a fehérjék képződésénél a szénhydratok játszanak nagy szerepet, mivel kísérletek mutatják, hogy a növények sötétben cukor hozzáadása mellett fehérjéket alkothatnak. A növény zöld részeibe, ahol a szénhydratképződés történik, érkezik a talajból felvett salétrom- és ammoniasó és a szénhydratok közbejöttével aminosavak és ezek condensatiojával fehérjék keletkeznek. Az a nézet, hogy a fehérjék képződéséhez fény szükséges, ma már megdőlt, mert sikerült fehérjeképződést a sötétben is kimutatni, ha a növényben kész szénhydratok vannak jelen. Hogy fény jelenléte mellett nagyobb a fehérjeképződés, az avval magyarázható, hogy a fény jelenlétében szénhydratok keletkeznek, melyek nélkül a fehérjeképződés elképzelhetetlen. A növény levelében a fény hatása alatt keletkezett szénhydratok átalakulnak fehérjévé, mely azután elvándorol a levél-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

ből. A sötétben idővel természetesen megszűnik a szénhydratok képződése, de ennek folytán természetesen a fehérjeképződés is. Érdekes, hogy ősszel a levelek kevesebb fehérjét tartalmaznak, mint tavasszal, miért is valószínű, hogy a fehérje a levelekből eltávozik a törzsbe és az ágakba.

A fehérjeképződést, tudniillik a fehérje elemeinek, az aminosavaknak a képződését csak a növényvilág végezheti el oxyaldehydekből az intracelluláris cukorleépítés alkalmával. Így a glykokollképződés úgy értelmezhető, hogy az ammonia a glycolaldehydhez kapcsolódik, mire aminoacetaldehyd $\left(\begin{matrix} \diagup NH_2 \diagup H \\ CH_2 - C = O \end{matrix}\right)$ keletkezik, amely a *Cannizaro*-féle reactio értelmében glykokollá alakul át. Ha már most a növényi származású aminosavak fehérje alakjában az állati szervezetbe jutnak, akkor ez belőlük, ha megvannak az összes fehérjefelépítéshez szükséges componensek, képes a testének fehérjét felépíteni.

Újabb vizsgálatok azt mutatják, hogy az állati szervezet is képes ammoniát carbon láncokhoz kapcsolni, miközben aminosavak keletkeznek, azonban jelentősebb aminosavképződés ilymódon kimutatva még nem lett.

A fehérjék tulajdonságai. A fehérjéknél a C, O, N, H és S tartalomban eltérések vannak; így a carbon tartalom 50—55%, a hydrogen tartalom 6·5—7·3%, a nitrogen tartalom 15—18%, az oxygen tartalom 21·5—23·5%, a kén tartalom 0·3—2·2% és a phosphor tartalom 0·0—0·5% között változik. A fehérjéket rendesen hamualkatrészek kísérik, amelyektől még a legtisztább fehérjék sem mentesek. Ezek azonban csak tisztátlanságok és a fehérje szerkezetében nincs szerepük.

A fehérjék analyzisénél kapott százalékok nem használhatók fel a fehérje képletének meghatározására, épen úgy, mint ahogy az osmotikus eljárásokkal sem lehet a fehérjék molekulasúlyát pontosan meghatározni, mivel a fehérjékben lévő hamualkatrészek a kapott eredményeket befolyásolják. Így pld. a tojás albumin molekulasúlyát 6400-nak, azután pedig 3400-nak állapították meg, viszont a haemoglobinnál 11.000-t, később pedig 70.000-t nyertek. Mivel a molekulasúly nem határozható meg pontosan, az empirikus képlet sem határozható meg.

A fehérjék az állati és a növényi szervezetben legtöbbször kolloidális állapotban fordulnak elő, de előfordulhatnak kristályos és oldható alakban is. Ilyen kristályok pld. a növények

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

aleuron szemcséiben lévő kristályok, az ú. n. *kristalloidok*. A fehérjék közül némelyek vízben oldódnak, melyből híg alkohollal kicsapódhatnak, mint pld. az albuminok. A legtöbb fehérje azonban a nagy molekulasúlyú kolloidokhoz és pedig az ú. n. *hydrophyl kolloidokhoz* tartozik. A fehérjék kolloidális sajátságait sokszor nem a fehérje molekuláknak kolloidokká való tömörülése, hanem a fehérje molekulák hatalmas méretei, amelyek a molekulasúlyban jutnak kifejezésre, okozzák. A hydrophyl kolloidok vagy emulsioidok, ha az oldatból kicsapódnak, könnyen megint oldatba hozhatók, ha chemiai változást nem szenvedtek. A hydrophyl kolloidok többször molekuláris oldatban vannak, miáltal a felületi feszültséget csökkentik, a belső surlódást viszont emelik. Ennek az az eredménye, hogy ilyen kolloidok a Tyndall tüneményt csak igen gyengén mutatják és többször olyan osmotikus nyomást adnak, amely megfelel az osmosis törvényének.

A fehérjék nagy molekuláik folytán nem diffundálnak át az állati hólyagon és a pergamentpapiroson keresztül, oldataik opalizálnak és ha az oldatokat rázzuk, nehezen eltűnő hab képződik.

A fehérjék azonban könnyen *hydrophob kolloidokká* alakulhatnak át és ha rajtuk villanyáramot bocsátunk keresztül, akkor a kataforezis jelensége is mutatkozik. A legtöbb fehérje az amphoter elektrolytek sajátságait mutatja.

Kataforezis (kataphorese) alatt értjük azt a jelenséget, amikor a hydrophob kolloidális oldatokban, amelyek már a durva disperziós rendszerekkel határosak, a kolloidális részecskék saját töltéssel bírnak, úgyhogy ezen részecskék és az őket tartalmazó oldat molekulái között potenciál különbség áll be. Vízben a fehérje kolloidális részecskék rendszerint (—) töltésűek, míg a víz (+) töltéssel bír. Ha most már egy ilyen rendszeren elektromos áramot vezetünk keresztül, úgy ezek a kolloidok vándorolni fognak és ezt a vándorlást jelöljük kataforezis névvel.

Egy másik rendkívül jellemző sajátsága a fehérjekolloidoknak, hogy ezek *amphoter* reactiót mutatnak, amely jelenség alatt értjük bizonyos elektrolytoknak azon viselkedését, hogy bizonyos esetekben H^+ és bizonyos esetekben OH^- ionokat választhatnak el anélkül, hogy ezen sajátságuk állandósulna. Ezeket az amphoter reactióval bíró fehérjéket más néven *ampholyteknek* is nevezik. Ilyenek pld. a fehérjék építőköveit képező aminosavak, pld. a glykokoll, amely $(CH_3NH_3OH—COO)^- + H^+$ és $(CH_3COOHNH_3)^- + OH^+$ ionokra lesz egyidőben dissociálva.

Ezen amphoter elektrolytek közé tartoznak a fehérjék is, amelyek

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

közül a legtöbb molekulájának a rendkívül nagysága következtében vesz fel kolloidális sajátságokat. A fehérjék elektrolytikus bomlásánál tehát úgy az anionok, mint a kationok külön-külön egy savanyú és egy bázikus dissociatióval bírnak. Ha a savanyú dissociatio állandóját k_a-val, a bázikus dissociatio állandóját pedig k_b-vel jelöljük, úgy a legtöbb fehérjénél $k_a > k_b$, vagyis minden fehérje oldatnál több kation van, mint anion, $H+$ conc. $>$ $OH-$ conc. és viszont ennek megfelelően, ha $k_a > k_b$ akkor a (—) töltésű fehérjeanionok száma is nagyobb lesz, mint a (+) töltésűeké; tehát fehérje (—) ion conc. $>$ fehérje (+) ion conc. A fehérjeoldatok ennek megfelelően a szabad H_+ ionoknak megfelelően savanyú reactiót adnak és (—) töltésű fehérjeionokat tartalmaznak.

Pld. $k_a = \frac{H+ \times (NH_3OH—R—COO)-}{NH_3OH—R—COOH}$, $k_b = \frac{-(OH) \times (NH_3—R—COOH)+}{NH_3OH—R—COOH.}$

Ez utóbbiak koagulálnak azután a később tárgyalandó alkali- és földfémsók hatására. Ennélfogva tehát a legtöbb fehérjeoldat hasonlóan a biokolloidok általános természetéhez (+) töltést vesz fel és gyenge savanyú sajátságokat mutat. Erős savak hatására ezeket a gyengén dissociált savanyú természetű fehérjebiokolloidok kationjait mennyiségileg annyira vissza lehet szorítani az oldatból, hogy ezáltal az anionok és a kationok száma egyenlő lesz, ezt a pontot *isoelektrikus* pont névvel jelöljük. Az isoelektrikus pont helyét a $H+$ ionok mennyiségével (ph) szokták kifejezni. Az isoelektrikus pontnak különösen jellemző sajátsága, hogy a szabad ionok száma ennél az állapotnál a lehető legkisebbre van reducálva.

A fehérjekolloidokra gyakorolt ionhatás most már röviden abban foglalható össze, hogy a kolloidális részecskék elektromos töltésének kisülése fokozatosan a koagulatióhoz, a töltésfok emelése pedig a hydratatióhoz fog vezetni.

Hogy most már a disperziós anyag mely ionjai, a $H+$ vagy az $OH-$ ionok hatása lesz-e erőteljesebb a disperziós fázisban lévő fehérjékre, az elsősorban a kolloid részecskék elektromos töltésfokától és minőségétől függ, azonban a $H+$ és $OH-$ ionok egymáshoz viszonyított relativ mennyisége szintén döntő szerepet játszik. A legerősebb hatást tehát a savak túlnyomó $H+$ ionjaik és a lúgok túlnyomó $OH-$ ionjaik által fogják kifejteni.

Általában, ha a $H+$ és $OH-$ ionoktól eltekinthetünk és a többi ion hatását vesszük megfigyelés alá, ebben az esetben azt fogjuk találni, hogy a hydrophob kolloidok sokkal érzékenyebbek ezekkel szemben, mint a kevésbé elektrolytérzékeny hydrophil kolloidok. Különösen szembetűnő ez a nehéz fémsók elektrolytikus hatásánál. Ezen fémsóknak a hatása főleg abban áll, hogy a positiv kolloidok töltését növelik, nevezetesen: a Na, K, Li, Rb, Cs és NH_4 sói a hydrophob kolloidokra közvetlen elektrochemiai hatást gyakorolnak, amennyiben ezeknek a töltését az előbb mondottak szerint fokozzák, vagy kisebbítik. A hydrophil kolloidoknál hatásuk a hydratatio hatásában nyilvánul meg, nevezetesen vagy hydratizálnak, vagy dehydratizálnak. A különböző alkalifémek mint kationok és hozzájuk tartozó anionok hydratizáló képessége fokozódik egy bizonyos sorrend szerint, amelyet fel-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

találója után *Hofmeister*-féle ionsoroknak nevezünk. Ez a sor a kationokra vonatkozólag a következő: $Li < Na < K < NH_4$ és a hozzájuk tartozó anionokra vonatkozólag pedig: citrát < tartarat < $SO_4 < PO_4 <$ acetát < $Cl < NO_3 < ClO_3 <$ $Br < J <$ SCN. Viszont hatásuk a koagulationál fordított: $Li > Na > K > NH_4$; citrát > tartarat > $SO_4 > PO_4 >$ acetat > $Cl > NO_3 > ClO_3 > Br > J >$ SCN.

A már említett és a *Hofmeister*-féle sorokba besorolt alkaliák és alkalisóknak a fehérjékre vonatkozó hatása változó. Így, ha nagyobb concentrational adagoljuk őket a fehérjeoldatokhoz, ebben az esetben kicsapják őket, különösen akkor, ha a fehérjék nincsenek isoelektrikus pontjuk közelében. Viszont kisebb töménység mellett az isoelektrikus fehérjéket állandósítják és így pld. az alkohollal való kicsapás ellen megvédik. Magasabb concentratio mellett az alkalisók természetesen még az elektromos töltésű hydrophob fehérjekolloidokra is koaguláló hatást gyakorolnak, mégpedig a negativ töltésű ionokra épen ebben az előbb vázolt *Hofmeister*-féle sorban hatnak, mint a közömbösökre, míg a positiv töltésű fehérjékre ellenkező sorrendben hatnak. Ezek a reactiók rendszerint reversibilisek.

A földfémek, nevezetesen a Ca, Ba, Sr sói már egészen kis concentratio mellett is kicsapják a fehérjéket, mégpedig irreversibilis módon. A nehéz fémsók (Hg, Pb, Zu, Cu, stb.) már nagyon kis concentratio mellett kicsapják a fehérjéket és ez a koaguláló hatásuk egy maximális határértékig növekszik s azután később a concentratio fokozásával megint hydratatio áll be és a koagulatio eltűnik. A koagulatiót kétségkívül a negativ fehérje részecskék töltésének a positiv nehéz fémek által való lekötése okozza, míg az újra való oldatbajutást a nehéz fémsók kationjainak positiv töltése hozza létre, amely a közömbösített fehérje részecskéket most már positiv töltéssel látja el és megint oldatba viszi.

Egyébként a magasabb concentratio mellett való oldatbajutást complex vegyületek keletkezésével is magyarázzák.

Vannak fehérjék, melyek híg lúgokban, alkoholban oldódnak, aetherben, chloroformban és szénkénegben oldhatatlanok. A fehérjék conc. savakban és lúgokban feloldódnak és aminosavakat képeznek.

A fehérjék structurája. A fehérjék hydrolysisénél keletkezett aminosavak és polypeptidek bizonyítják, hogy a fehérjék polypeptidek módjára kötött aminosavakból állanak, melyekhez még más gyökök és csoportok csatlakozhatnak. Mesterséges úton még egy természetes fehérjét sem sikerült előállítani, de a mesterséges úton előállított polypeptidek teljesen fehérjeszerű vegyületek és ha az *E. Fischer* által előállított polypeptidet, mely 15 glykokollból és 3 leucingyökből áll, a természetben felfedezték volna és a structuráját nem ismernék, akkor a tulajdonságainál fogva bizonyára mint fehérjét jellemeznék. Ilyen összetett polypeptidnél az isomeriák száma óriási. Mert pld. már három különböző aminosav, A, B, C, egymással kap-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

csolódhat. A—B—C, A—C—B, B—A—C, B—C—A, C—A—B, C—B—A alakokban, ami hat isomeriának felel meg. 10 aminosav esetén az isomeriák száma a permutatiós számítás szerint 104. Ebből láthatjuk, hogy az isomeriák száma milyen óriási lehet, de ha figyelembe vesszük azt, hogy asymmetrikus carbonok is vannak a fehérjékben, azután pedig a polypeptid kapcsolásnál a (CO—NH) csoport $C\begin{smallmatrix}/OH\\-N\end{smallmatrix}$ tautomer alakban is előfordulhat, az isomeriák száma még jobban megnövekedik. Ezért lehetséges az, hogy *minden élő szervezet saját jellegzetes fehérjével bírjon* és az isomer fehérjék nagy számában láthatjuk az élő szervezetek nagy változatosságának egyik főokát. A nativ fehérjék structur szerkezete még eddig tisztázva nincs.

Legújabban a fehérjéket molekula aggregatoknak tekintik, amelyek diketopiperasin (és más anhydridekből) képződnek és pld. a selyem kristályosítható alkatrésze a *glycyl-d-alanyl-anhydriddel* volna azonos. Ez az új elmélet azonban megerősítésre szorul.

A fehérjéknek oldatokból való kicsapása. A fehérjék az oldatokból különböző módon csaphatók ki, miközben a fehérje koagulál vagy denaturálódik. A koagulationál a fehérje oldhatatlan lesz és kicsapódik, míg a fehérje denaturátiojánál a kicsapódásnak nem kell megtörténnie, azonban ennek ellenére a fehérje az oldatban már nem bír az eredeti tulajdonságokkal. A denaturálásnál keletkezett csapadékok irreversibilisek. A fehérjekicsapódást végezhetjük alkohollal, mert a fehérjék legnagyobb része alkoholban teljesen oldhatatlan, azután pedig neutrális sókkal mint a $MgSO_4$, Na_2SO_4 és $(NH_4)_2SO_4$, amely jelenségnek kisózás a neve. Az alkohollal és a neutrális sókkal való kicsapás nincs denaturálással összekötve és ez a fehérjekicsapás reversibilis. A fehérjéket kicsaphatjuk más kolloidokkal is, így $Fe(OH)_3$-al, kaolinnal, amelyek a fehérjét quantitativ választják le.

A nehéz fémek Hg, Cu, Pb, Fe^{III} sói szintén kicsapják a fehérjéket az oldatokból és már gyenge concentrationál működnek, míg hígabb oldatokban a fehérjekiválás elmarad, mert részlegesen dissociált complexek képződnek.*)

Különböző savak szintén kicsapják a fehérjét, így pld. 2%-os salétromsav, ez esetben a csapadék a savfeleslegben nem oldódik. A szervetlen savak a keletkezett csapadékot sok esetben, ha erős feleslegben vannak jelen, újból feloldják. Complex

*) V. ö. a 289—291. o.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

organikus és anorganikus savak, phosphorwolframsav, phosphormolybdensav, pikrinsav, csersavak szintén kicsapják a fehérjéket, de denaturálják is őket. A legegyszerűbb a fehérje kicsapása melegítéssel, amelyre azt mondjuk, hogy hőkoagulatio következett be.

A hőmérséklet, amelynél a koagulatio bekövetkezik, nemcsak a fehérjétől függ, hanem az oldatconcentratiotól és az oldatban lévő sóionok mennyiségétől is. A hőkoagulationál a fehérje szerkezetében mélyreható változások nem következnek be, azonban egyes fehérjék SH_2-t adnak le.

A fehérjéket denaturálás nélkül az oldatból a kisózáson kívül még *dialysis* segítségével is le lehet választani.

A fehérjék gyenge lúgok (0·2% NaOH) hatása alatt alkalialbuminatokká alakulnak át és vízben oldhatatlanokká válnak. Ezek a koagulált fehérjék, fehérjék és lúgok sói. Az alkalialbuminatok határozott savas tulajdonságúak és képesek a szénsavat annak sóiból felszabadítani. Gyenge savak hatása alatt a fehérjékből acidalbuminatok keletkeznek és ezek a koagulált fehérjék és savak sói. Vízben oldhatatlanok, sósavas vagy szódás oldatban azonban oldódnak. Alkali földfémek carbonatjaiból a szénsavat nem tudják kihajtani.

Fehérjék kimutatására szolgáló reactiók. A fehérjék több érzékeny reactioval mutathatók ki. Így a xantoprotein, millon, biuret, Molisch, Pauly, Adamkiewicz, a ninhydrin és Neubauer-féle reactióval.

Ha fehérjéket conc. salétromsavval melegítünk a fehérjék megsárgulnak; ez a *xantoprotein* reactio. A sárga szín a fehérjében előforduló tryptophan aminosav és más aromás származéktól származik és ammoniával való kezelés után ibolya színbe megy át.

Millon reactio. A fehérjék merkurinitrat oldatban, mely kevés HNO_2-t tartalmaz, főzés után téglavörös csapadékot adnak. Ez a reactio a phenolokra jellemző és a fehérjék csak akkor adják, ha bennük a *tyrosin* nevezetű aminosav foglal helyet.

Biuret reactio. A fehérjék natronlúgban oldva 2%-os rézsulfattal szép ibolya színt adnak. Ezt a reactiót a legtöbb fehérje adja, sőt még a magasabb rendű polypeptidek is. Ez a reactio a biuret jellemző reactiója, de ezért nem szükséges, hogy biuret legyen jelen, mivel a mesterséges polypeptidek, melyeknek structurája ismeretes és nem tartalmazzák a biuretféle atomcsoporto-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

sítást, szintén adják ezt a reactiót. A fehérjék enzymes bontásánál képződő peptonok szintén adják ezt a retctiót.

Molisch-féle reactio. A fehérjék conc. kénsavval és 10%-os alkoholos naphthol oldattal ibolya színeződést mutatnak. Ezt a reactiót a fehérjében előforduló cukorcomponens adja.

Azok a fehérjék, amelyek molekulájukban az indol csoportot tartalmazzák, ecetsavban feloldva conc. kénsavval az érintkezési felületen vörös-, zöld- vagy ibolyaszínű reactiót adnak.

A Pauli-féle reactio. Ha a fehérjeoldathoz szódát adunk és azután diazobensolsulfosavat, akkor vörös színeződés áll be, amely a megsavanyítás után sárgás vörös színbe megy át. Ezt a reactiót a fehérjében előforduló *tyrosin* és *histidin* aminosavak adják.

Adamkiewicz-féle reactio. A fehérjeoldatban glyoxylsav conc. kénsav jelenlétében ibolyaszínű reactiót ad. A színreactiót a fehérjében lévő *tryptophan* adja.

Neubauer-féle reactio. Egy néhány csepp dimethylaminobenzaldehyd oldata 10%-os kénsavban conc. kénsav jelenlétében vízben oldott fehérjékkel ibolyavörös színreactiót ad.

Ninhydrin-próba. Triketohydrinden aminosavakkal, peptonokkal, polypeptidekkel főzve, kék színreactiót ad.

Ha a fehérjéket felesleges lúg jelenlétében ólomsókkal főzzük, fekete csapadék képződik.

Fehérjék bomlása. A fehérjék hevítéssel könnyen bomlanak és olyankor égetett tollra emlékeztető szaggal bírnak. A proteinek száraz destillatiojánál illanó organikus bázisok, ammonia, víz és egy kellemetlen szagú olaj keletkezik. A levegőn a fehérjék bacteriumok hatása alatt nagyon hamar rothadásnak indulnak, miáltal methan, H, CO_2, zsírsavak, ammonia, indol derivatok és aminosavak keletkeznek. Concentrált savakkal vagy lúgokkal főzve, azonkívül enzymek hatása alatt hydrolyzist szenvednek és belőlük egy egész csoport aminosav keletkezik. Így az állati enyv hydrolyzisénél keletkezik: glykokoll 16·5%, alanin 0·8%, leucin 5·2%, asparaginsav 0·56%, glutamin 0·68%-ban, de még más aminosav is. Ha a fehérjéket KOH-al olvasztjuk össze, akkor olyan termékek keletkeznek, mint a bacteriumok által okozott rothadásnál. A fehérjék különböző proteolytikus enzymek által bontatnak, miközben ugyanolyan aminosavak képződnek, mint az erős savas vagy lúgos hydrolyzisnél, csak az egyes fermentumok különböző módon hydrolyzálják a

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

fehérjéket. Mint proteolytikus enzymek a *pepsin, trypsin* és az *erepsin* enzym csoportok ismeretesek.

A pepsin a gyomorban hat a fehérjékre és belőlük peptonokat képez. A peptonok amorph testek, amelyek az összes fehérje reactiókat adják, köztük a biuret próbát is. A valódi fehérjéktől abban különböznek, hogy főzés által nem koagulálnak és nem sózhatók ki. A pepsin $^1/_{10}$ normál savanyú HCl-oldatban működik a legjobban.

A pepsin polypeptidekre nincs hatással.

A trypsin a pankreasmirigyben keletkezik és hatása leggyengébb alkalikus oldatban. A trypsin a nativ fehérjéket és a pepsin által keletkezett termékeket hydrolyzálja. Polypeptidekre nincs hatással.

Az erepsin a bélnyálka hártyában és a bél nedvében fordul elő. Csak polypeptideket támad meg; nativ fehérjéket nem. A növényekben is előfordulnak proteolytikus enzymek. Így a Carya papayaban előfordul a *papayotin*, amelynek a hatása olyan, mint a trypsiné. Igen nagymennyiségű fehérjebontó enzym a csirázó magvakban, azután az erjesztő sejtekben fordul elő. A rovarevő növények az elfogott rovarokat szintén ilyen proteolytikus enzymek segítségével emésztik meg.

A fehérjék felosztása. A fehérjéket felosztjuk egyszerű és összetett fehérjékre. Az egyszerű fehérjék olyan fehérjék, melyek tisztán aminosavakból állanak, míg az összetett fehérjék még más gyököket is tartalmaznak.

Az egyszerű fehérjék feloszlanak:

Albuminokra,
Globulinokra,
Izomproteinekre,
Prolaminokra, Glutelinekre } csak növényekben.
Scleroproteinokra, Histonok és protaminokra, } csak állatokban.

Az összetett fehérjék felosztathatók:

Phosphorproteidekre,
Glycoproteidekre.
Nucleoproteidekre,
Haemoglobin-féle fehérjékre.

Itt fogjuk tárgyalni a fehérjék átalakulási termékeit, az albumosokat és peptonokat is.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Egyszerű fehérjék (Proteinek).

Albuminok.

Feloszlanak növényi és állati albminokra. A növényi albuminok előfordulnak a növények sejtnedvében, azután különösen a magvakban; a növény testében synthetikus úton állítja őket elő.

Vizben, alkaliákban és savakban oldódnak, alkoholban oldhatatlanok. Vizes oldatuk már 60—70 C° között koagulál. Vizes oldatukból csak neutrális sók jelenlétében csaphatók ki, savak és alkaliák jelenlétében nem csapódnak ki. A növényi albuminok nitrogen tartalma kisebb, mint a többi fehérjéké, kéntartalmuk 1%, phosphort pedig nem tartalmaznak. Az állati albuminoktól abban különböznek, hogy NaCl, $MgSO_4$, Na_2SO_4 által kisózhatók.

A növényi albuminok közül felemlítjük

a leukosint, melyet búza-, árpa- vagy rozslisztből víz segítségével vonunk ki és az oldatból felfőzéssel csapjuk ki;

a ricint, mely a ricinusmagból nyerhető. Nagyon mérges vegyület. A hüvelyesek magjában nagyobb mennyiségben előfordul

a legumelin, mely a magvak 1·2—2%-át teszi ki, stb.

Állati származású albuminok. Az állati származású ambuminok vízben és neutrális, híg, sós oldatokban oldódnak. Vizes oldatban savak és lúgok által nem csaphatók ki, erősen sós oldatokból már kevés sav is kicsapja őket. Részben kristályosak, sok bennük a kén (1·6—2·2%) és a glykokoll egészen hiányzik belőlük. Ide tartozik a serumalbumin és a tejalbumin (lactalbumin), stb.

Serumalbumin előfordul a gerincesek vérsavójában és a lymphában. Hydrolyzisénél nagyobb mennyiségű alanin, leucin, 2·1% tyrosin és 2·53% cystin is nyerhető belőle.

Tejalbumin előfordul a tejben és hydrolyzisénél a glykokoll hiánya tűnik fel, de nagymennyiségű lysin képződik a többi aminosav mellett. A tej melegítésénél képződött bőr az albumin.

Globulinok.

Ezeknek közös tulajdonságuk, hogy vízben és híg savakban oldhatatlanok, de neutrális sóoldatokban, híg lúgokban könnyen oldódnak. Ammoniumsulfat és híg savak kicsapják őket. A globulinok savas természetűek és jellemző reájuk, hogy a hydrolyzis termékei között megtalálható a glykokoll. Denaturálható fehérjék.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Növényi globulinok. Ezek a fehérjék vízben oldhatatlanok, de bizonyos concentratiojú, 2—5% sóoldatokban oldódnak. Ha a só concentratioja kisebb, akkor a globulinok kiválanak. A globulinok az albumincktól dialyzis segítségével elválaszthatók. Ezek a fehérjék ként is tartalmaznak és főleg a hüvelyes magvakban, mint tartalék tápanyag szerepelnek. Az állati globulinoktól abban különböznek, hogy míg az állati globulinok félig telített ammoniasulfat oldatból kicsapódnak, addig a növényi globulinok vagy kisebb concentrationál, vagy majdnem teljesen telített $(NH_4)_2SO_4$ oldatból válnak ki. Az olajos növények fehérjéinek majd a felét képezik. A növényi globulinok közül fontosabb a legumin, edestin és conglutin.

Legumin. Ez a hüvelyesek magjában előforduló fehérjének legnagyobb részét képezi. Előállítható, ha hüvelyesek magjából készült lisztet 0·1% kalilúggal kilúgozzuk és az oldatból a legumint híg savval kicsapjuk. A tiszta legumin vízben nehezen, ellenben 5% NaCl oldatban és híg alkaliákban nagyon könnyen oldódik. A borsó leguminjából keletkezett aminosavak közül feltűnnek a nagy mennyiségben előforduló arginin, glutaminsav és leucin. A $MgSO_4$ nem csapja ki oldataikból. A különböző hüvelyesekben előforduló leguminok nem azonosak.

Edestin. Ez a fehérje a Cannabis sativa magjában fordul elő, P benne nem található, balra forgat és a hydrolyzisénél feltűnő a keletkezett nagymennyiségű leucin és arginin.

A conglutin képezi a csillagfürt magjainak globulinját α és β alakban ismeretes, amely utóbbi kénben dúsabb.

A phaseolin a babfélékben fordul elő. Oldódik híg NaCl oldatban.

Állati származású globulinok (fibrinogen, serumglobulin, ovoglobulin, lactoglobulin és thyreoglobulin).

Fibrinogen. Előfordul a vérben, ahol a thrombase enzym hatása alatt *fibrin* képződik, miáltal a vér megalszik. A fibrinogen a vérből 0·1% natriumoxalattal és ammoniumsulfattal kicsapható. A vér megalvásánál egy színtelen folyadék: a *vérsavó* és a *vérlepény* képződik (fibrin). A fibrin maga rugalmas, kocsányos anyag, mely híg alkaliákban oldódik.

A thrombase enzym a vérben rendesen inactiv alakban van jelen. Ennek az inactiv alaknak a neve: *thrombogen*. Ezt azután a szövetekben lévő enzym, a *thrombokinase* activálja.*) A thrombokinase tehát a vérbe csakis sérülések alkalmával juthat. Ez a jelenség az oka annak, hogy az erekben

*) Ca ionok jelenlétében.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

lévő vér nem alvadhat meg. Újabban a vér megalvadását a fibrinogen biskolloid irreversibilis kongulatiojára is visszavezetik.

Egy másik, a vér megalvadását előidéző enzym a *hirudin*, amely a vérszívó pióca (Hirudo officinalis) szájából nyerhető.

A serumglobulin az albumin mellett a vérserumok legfontosabb alkotórésze. Ammoniumsulfattal három fractio nyerhető belőle. Ezek: a *fibringlobulin*, az *euglobulin* és a *pseudoglobulin*.

Az ovoglobulin. Előfordul a tojásfehérjében.

A lactoglobulin előfordul a tehéntejben 0·03%-ban, azután a colostrumban.

Thyreoglobulin. Ez a fehérje a *thyreoida* jellegzetes globulinja és 0·2—0·8% jódot tartalmaz. A jód az úgynevezett *jodothyrinnek* az alkotórésze, amely anyag a thyreoglobulinban változó mennyiségben fordul elő.

Izomproteinek.

Az izomproteinek közé tartozik a myosin és a myogen.

A myosin az izomfehérjék 20%-át képezi, de a gerinctelen állatokból hiányzik. Koagulál 46—50 C°-nál. Híg savak hatása alatt *acidalbuminba* megy át, amely *syntonin* név alatt ismeretes.

A myogen 60—80%-ban fordul elő az izmokban; vízben feloldódik, 50—60 C°-nál koagulál.

Prolaminok.

Ezek tartalék fehérjék, melyek sem vízben, sem sóoldatokban nem, ellenben 70% alkoholban oldódnak. Ide tartoznak a gliadin, a hordein, az avenin, a zein, a rozsprolamin és az oryzenin.

Gliadin. A búza endospermjében fordul elő glutenin kíséretében. Előállítható búzalisztből, ha vízzel való kimosás után 70% alkohollal a lisztet kiextraháljuk, amikor a gliadin alkoholban feloldódik, a glutenin azonban nem. A besűrített alkoholos oldatot 1%-os hideg NaCl oldatba öntjük, amikor a gliadin fehér amorph por alakjában kiválik. Hydrolyzisénél a lysin nem található, de nagymennyiségű *glutaminsav* (37·33%) keletkezik. A gliadin felforralva koagulál.

Hordein. Az árpagerstliből 70% alkohollal való extrahálással állítható elő. Az árpa magjának 3—4%-át képezi. A nyers hordeint, mely 70% alkoholban van oldva, először 1%

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

NaCl oldatba öntjük, amikor is a hordein kicsapódik, mely újból erős alkoholban lesz oldva. Az oldatot most absolut alkoholba öntjük, miáltal a hordein kicsapódik. Hydrolyzisére jellemző a nagymennyiségű glutaminsav (43%) és prolin (13%).

Az avenint jellemzi, hogy hydrolyzisénél 1% *glykokoll* keletkezik, mely a többi alkoholban oldható fehérjéknél hiányzik. Az avenin 1·7—2·6% ként tartalmaz.

A zein. Ez a fehérje a kukorica magjában fordul elő, 75—90%-os alkoholban oldódik, de absolut alkoholban és vízben nem. Hydrolyzisénél a rendes aminosavakon kívül nagyobb mennyiségű *alanin, valin, leucin, prolin* és *tyrosin* képződik. A gliadintól és hordeintől abban is különbözik, hogy kevés glutaminsavat tartalmaz. A zein a kukoricának 5%-át teszi ki.

A rozsprolamin. A rozsnak 4%-át teszi ki. Hasonlít nagyon a búzagliadinra, csak a forgatóképessége más.

A glutelinek.

Ezek *csak növényekben* fordulnak elő. Vízben, sóoldatokban és alkoholban oldhatatlanok. Híg alkaliákban oldódnak. Ide tartozik

a glutenin, amely a búza magjában fordul elő, amely a gliadinnal körülbelül egyenlő arányban a búza sikértartalmának túlnyomó részét teszi ki. A főzésnél koagulál. A hydrolyzisénél nagy mennyiségben (23·5%) *glutaminsav* keletkezik. Ide soroljuk azután az Oryza sativa (rizs) fehérjéjét, az *oryzenint.*

Scleroproteinek (vázfehérjék, proteinoidok).

Ebbe a csoportba tartoznak azok a fehérjék, amelyeket annakelőtte *albuminoidok* név alatt tárgyaltak. A szervi fehérjéktől abban különböznek, hogy vízben és sóoldatokban oldhatatlanok. *Csak az állati szervezetben fordulnak elő,* ahol a csontok organikus vázát képezik, vagy pedig az epidermis szöveteiben lépnek fel. Fontosabbak közülök: a *kollagen,* a *keratin,* a *fibroin* és a *spongin.*

Kollagen (enyvképző anyag). Ez a proteinoid a kötőszövetnek, a csontszövetnek és a porcszövetnek főalkotórészét képezi. Előállítható porcból híg, hideg sósav segítségével. Puha anyag, mely hideg vízben, sóoldatokban, savakban és lúgokban oldhatatlan. Jellemző a kollagenre a nagy N-tartalom (18%)

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

és hogy hydrolyzisének termékei között hiányzik a tyrosin, trytophtan és a cystin, de nagyobb mennyiségben megtalálhatók: a glykokoll, a prolin, az arginin, az asparaginsav és a glutaminsav. A tyrosin hiánya miatt a kollagenek nem adják a *Millon*-féle reactiót. Ha kollagent vízzel főzünk, enyvvé, glutinná alakul át, amely forró vízben oldódik, de hidegen kocsonyát képez. A kollagent a *pepsin* bontja, a trypsin csak igen kevéssé.

Enyv (glutin). Ha kollageneket vízzel főzünk, akkor hydrolyzist szenvednek és enyv keletkezik belőlük, mely az oldatából salétromsav és a többi ásványi sav által nem csapható ki. Ha kevés salétromsavval főzzük, úgy egy oly anyag képződik, amely már nem kocsonyásodik. Ugyanezt elérhetjük, ha az enyvet hosszabb ideig vízzel főzzük. Az enyv tanninnal és $HgCl_2$-al kicsapható. Az enyv anyagok az állati testben, a fehérjék első oxydatiós és bomlási termékei, amikor is a fehérjékből olyan aminosavak válnak le, amelyek a *Millon*-féle reactiót adják és ezért az enyv anyagok, mint hiányos fehérjék nem helyettesíthetik egészen az anyagcserében a fehérjéket. Az állati szervezetben az enyvanyagok oldhatatlan állapotban fordulnak elő és a szervezet az eddigi megfigyelések szerint képtelen belőlük újból fehérjét regenerálni. Az enyv hydrolyzisénél a többi aminosav mellett feltűnik a sok glykokoll (19%), glutaminsav (14%) és leucin (6·65%).

Keratin. Az állati epidermis: a haj, köröm, pata, szarvak és tollak főalkotórészét a keratin képezi, amely 5% S-t is tartalmaz. Hydrolyzisénél *cystin* és *tyrosin* keletkezik nagyobb mennyiségben, miáltal a többi enyvanyagtól különbözik. Salétromsavval a *xanthoprotein* reactiót adja és ezért sárgul meg a salétromsavtól az emberi bőr. A keratin nagyon ellentálló úgy enzymekkel, mint más oldószerekkel szemben. Vízben, gyomornedvben oldhatatlan, de 10% kalilúgban oldódik.

Elastin. A rugalmas kötőszövetekben, az inakban és a véredények falaiban fordul elő és jellemző reá, hogy hydrolyzisénél sok glykokoll keletkezik belőle. A gyomornedv az elastint lassan hydrolyzálja.

Fibroin. Ez a fehérje nyers selyemből keletkezik, ha ezt vízzel főzzük; ez esetben ugyanis a selyemenyv vízben feloldódik és visszamarad a fibroin. Hydrolyzisénél sok monoaminosav és kevés diaminosav keletkezik.

Spongin. Ez a proteinoid a szivacsban fordul elő, nem tartalmaz tyrosint. Natronlúggal szemben elég ellentálló.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Histonok.

Ezekben a fehérjékben nagymennyiségű arginin, esetleg lysin van jelen. Savakban és ammoniafeleslegben könnyen oldódnak, kevés ammonia által kicsapódnak. Lúgos hatásúak. A fehér és vörös vértestecskékben fordulnak elő, ahol nucleinsavakhoz kapcsolódnak. A histonok közé tartozik

a globin, amely a haematinhoz kapcsolódik, amelyből azonban már híg savak leválasztják. A globinból sok histidin hydrolyzál.

Protaminok.

Túlnyomórészt a *halak spermájában* fordulnak elő. Jellemző sajátságuk, hogy molekulasúlyuk általában kisebb, mint a többi fehérjéké és azonfelül ként sohasem tartalmaznak, viszont nitrogen tartalmuk több, carbon tartalmuk pedig kevesebb, mint a többi proteineké. Ezek általában túlnyomórészben a bázikus argininből állanak. Erős bázisok, amelyek savakkal sókat alkotnak, azonfelül mérgező hatásúak, amely tulajdonság őket a többi fehérjéktől élesen elválasztja. Sokkal erősebb bázisok, mint a histonok. A *pepsin* nem bontja őket, ellenben a *trypsin* és a vele rokon többi protease, belőlük *protonokat* képez, amelyek az argininnek más aminosavakkal alkotott polypeptidjének tekinthetők. Ebbe a csoportba tartozik a salmin, clupein, sturin, cuprinin stb.

A salmin a lazac (Salmo salar) spermájában fordul elő. Valószínű vegyi összetétele $C_{81}H_{155}N_{45}O_{18}$ és hydrolyzisénél az arginin (67·8%), a prolin (4·3%), a serin (3·25%) és aminovaleriansav (4·65%) keletkeznek.

A clupein a héringben (Clupea harengus) fordul elő. Hydrolyzisénél arginin, prolin, serin, valin képződik.

A sturin ($C_{36}H_{69}N_{19}O_7$) előfordul az Accipenser sturioban. Tartalmaz arginint, lysint, histidint, azonkívül leucint.

Cyprinin. Előfordul a Cyprinus carpióban (ponty), a Salmo farióban stb. Tartalmaz arginint, lysint, valint és tyrosint.

Összetett fehérjék (Proteidek).

A phosphorproteidek, glycoproteidek, nucleoproteidek és a haemoglobin tartoznak ide. Közös tulajdonságuk, hogy aminosavakon kívül az ortophosphorsavgyököt is tartalmazzák,*) azonban a phosphor sokszor mint tisztátlanság van bennük. Savas

*) Prosthetikus csoport.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

tulajdonságúak, vízben oldhatatlanok, de lúgokkal képezett sóik könnyen oldódnak. 1% NaOH segítségével a phosphorsav könnyen leválasztható belőlük. E fehérjék közé számítjuk a kaseinogent és a vitellineket.

Phosphorproteidek.

Kaseinogen. Az emlősök tejében mint dikaseinogencalcium fordul elő és ez calciumphosphathoz van kötve. A tejből úgy állíthatjuk elő, ha ecetsavval vagy sósavval kicsapjuk a kaseinogent, melyből leszűrés után aetherrel és alkohollal kiextraháljuk a zsírokat. A tiszta kaseinogen fehér szarúszerű anyag, mely vízben, alkoholban és aetherben teljesen oldhatatlan. Gyengén lúgos oldatban feloldódik, mert K- és Na-sókat képez, melyek könnyen oldódnak, Ca-sója azonban nehezen oldódik. A száraz kaseinogen nagy ellenállást mutat enzymekkel szemben. A tej kaseinogenje az oltó enzym, lab enzym vagy chymase által megváltozik és mint kasein válik ki az oldatból, ha Ca-sók vannak jelen. Az oldatban visszamarad a tejalbumin, a tejglobulin és a tejcukor. A tej megalvadása tehát két jelenségből áll. Az oltó a kaseinogenből kaseint képez, amely a jelenlévő calciumsókkal oldhatatlan csapadékot képez és kicsapódik. Ha oxalsavval a tejből az összes mészsókat eltávolítjuk, az oltó hozzáadása után a tej nem alvad meg, mihelyt azonban mészsókat adunk hozzája, a tej azonnal összefut. A kaseincalcium sója *pepsin* által bomlást szenved és a phosphorsav felszabadul. Az oltó enzym a gyomor nedvében fordul elő, de nem azonos a pepsinnel. Különösen a borjúgyomor nyálkahártyájában keletkezik és biologiai tulajdonságának a sajtgyártásnál veszik hasznát.

A zsíros sajt úgy készül, hogy lefölözetlen tejet alvasztanak meg oltóval. A kicsapott kaseint megszárítják és bacteriumok segítségével erjesztik. Az erjedés által keletkezett zsírsavak és aminosavak adják azután a zsíros sajtnak a szagát és ízét. A sovány sajt lefölözött savanyútejből készül hasonló módon.

Vitellin. A tojássárgában fordul elő, melyből elő is állítható, ha aetherrel a zsírt kiextraháljuk. Vízben oldhatatlan és a glycosamin csoportot tartalmazza. A tojássárgájában a vitellin a lecithinekkel kapcsolódik.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Glykoproteidek.

Ezek a fehérjék nagy mennyiségben (25%) tartalmazzák a *chitosamin* nevű szénhydratot, amelynek a helyét a mucoidokban a kénsavhoz kötött *chondrosamin* foglalja el. Bennük sok a kén, de hiányzik a phosphor. Három csoportra osztjuk őket és pedig az ovalbumin, a mucin és a mucoid csoportra.

Ovalbumin. A tyúktojás fehérje főalkotórésze, könnyen kristályosodó anyag. Nyerhető tojásfehérjéből, savanyú ammoniasulfattal.

A mucinok. Ezek savanyú tulajdonságú anyagok, amelyek az állati nyálkákban fordulnak elő. Alkaliákban sóképződés közben könnyen oldódnak, főzés által nem koagulálnak. Az ecetsav azonban kicsapja őket. A legjobban megvizsgált mucin a nyálmirigy váladékában fordul elő. Az epe és a bronchiák mucinja az előbbivel valószínűleg azonos. A *trypsin* albumosét képez belőlük, a *pepsin* nem támadja meg őket. A természetes nyálkák a mucinnek natrium sói.

A mucoidok vagy **chondroglykoproteidek.** Ezek nem váladékok, hanem mint calciumsók a vérnek és más szöveteknek alkatrészét képezik. Ilyen mucoid a *chondromucoid* és az *ovomucoid*. Az első kollagennel együtt a porcnak képezi az alapanyagát és 25% chondroitin kénsavat tartalmaz. A csontok mucoidjait *ossemucoidnak*, a bőrét *coriomucoidnak*, az inakét pedig *teudomucoidnak* nevezik.

Az ovomucoid a tojásfehérjében 1·5% mennyiségben fordul elő. Belőle gyenge sósav és pepsin 30% glycosamint választ le. Sem a savak, sem a nehéz fémek nem csapják ki, de kicsapják a fémhydroxydok és a csersavak.

Nucleoproteidek.

Ezek a vegyületek a fehérjék és nucleinsavak vegyületei. Óvatosan hydrolyzálva először nucleinsav és fehérje keletkezik belőlük. A nucleinsavak határozott savtulajdonságúak és a fehérje reactiót adják. A teljes hydrolyzissel a nucleinsavak phosphorsavat, cukrokat, pyrimidin és purin vegyületeket adnak. A nucleoproteidek a sejtmag anyagjának túlnyomó részét képezik és előállíthatók vértestekből, spermatozoákból, a májból, a pankreasból és a thymusból. A gyomornedv a nucleoproteidekből fehérjét és úgynevezett nucleineket választ le, amely utóbbiak

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

további bomlásnál megint fehérjét és a már tárgyalt nucleinsavakat adják. A nucleoproteidekben lévő fehérje rendesen histon vagy protamin tulajdonságú fehérje.

Haemoglobin.

Ezek a fehérjék fehérje- és fémtartalmú organikus festékek vegyületei. Ide számítjuk a haemoglobint és a haemocyanint.

Haemoglobin. Ez a vegyület *globinfehérje* és *haemochromogen* vegyüléke; a vörös vértestecskék festékanyagát képezi. A haemochromogen összetételéről festékanyagjainál lesz szó.

A haemocyanin a Crustaceák és Molluskák kék vérének chromogenje. Szintén globinszerű fehérjét tartalmaz.

Albumosok, peptonok.

Ha a fehérjéket kissé megsavanyított pepsin oldatával 30—40 C° közötti hőmérsékleten tartjuk, akkor a fehérje hydrolyzál, de mint hydrolyzis termékek nem aminosavak, hanem fehérjeszerű, de kisebb molekulasúllyal bíró vegyületek képződnek, melyeket *albumosoknak* és *peptonoknak* neveztek el. Ezek a vegyületek melegítve *nem koagulálhatók* és ezzel elveszítik a szervezeti fehérjék egyik főtulajdonságát. Az albumosok keletkezésénél a fehérje nem hydrolyzál olyan nagy mértékben, mint a peptonoknál és ezért tőlük megkülönböztethetők.

Újabb felfogás szerint a peptonok és albumosok nem egységes vegyületek, hanem különböző polypeptidek, anhydridek egymástól el nem választható keveréke, amely fehérjeszerű anyagokból képződik a gyomorban, hogy azután a bélben még további bomláson essen keresztül. Egyesek szerint ezt a keveréket peptoncknak kellene elnevezni és az albumose fogalmat el kellene ejteni.

A peptonok csoportjába tartoznak bizonyos alacsony molekulasúlyú bázikus fehérjék, amelyek *kyrinek* név alatt ismeretesek. Ilyen glutokyrinek bomlásánál túlnyomórészt arginin és lysin keletkeznek. Ezek a kyrinek a fehérje nem teljes bomlásának termékei.

A fehérjék élettani szerepe.

A fehérjék az élő növényi és állati testnek fontos és elmaradhatatlan alkotórészeit képezik. A sejtek élő anyagának, a

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

protoplazmának jelentékeny részét teszik ki a fehérje vegyületek. Így *Reincke* analyzisei, amelyeket a Myxophyták sejtfalnélküli plazmódiumán végzett, a következő eredménnyel jártak.

A plazmodium száraz plazmája tartalmazott:

P-tartalmú fehérje vegyületek . .	40·—%
P-nélküli fehérje vegyületek . .	15·—%
Aminosavak	1·5 %
Zsírok	12·—%
Szénhydratok	12·—%
Szerves és szervetlen sók	7·—%
Lecithin	0·3 %
Cholesterin	2·—%
Gyanta	1·5 %
Egyebek	8·7 %
	100·—%

A fehérjék kétségkívül a plazma legfontosabb alkotórészei, az élet *a priori* jelenlétükhöz van kötve. Amint már az előzőkben láttuk, a fehérjék chemiája még rendkívül kevéssé van felderítve, chemiai összetételük még alig ismert s épen ezért az élő szervezetben való működésük és szerepük teljes megismerése és feltárása ma még rendkívül nehéz és e téren túlnyomólag csak elméleti megoldások állanak rendelkezésünkre. *Egy azonban kétségkívül eldöntött tény: az élők világában csak a növények, még pedig a chlorophylltartalmú és önálló assimilatióra képes zöld növények birnak azzal a képességgel, hogy a talajból felvett N-tartalmú szervetlen nitratok, nitritek és aminosavak, illetőleg a levegőből felvett szabad N-ből és az assimiláló levelek útján létrehozott szénhydratokból synthetikus úton fehérjéket képezzenek. Ezek a fehérjék azok, amelyek azután a növényevő állatok táplálkozása révén az állatvilág anyagcseréjének körforgásába jutnak.*

Az élő szervezetek fehérjetartalma tehát a növényeknek köszöni eredetét és a tudományos kutatás mai állása mellett nem ismeretes olyan állati szervezet, amely a szervetlen anyagokból és szénhydratokból önállóan fehérjéket volna képes alkotni. A növényi szervezetben lefolyó fehérjesynthezist illetőleg ma még kellő kísérleti bizonyítékaink nincsenek. Az elméleti meggondolások legfontosabbjait a következőkben foglaljuk össze: *E. Fischer* szerint a növényben képződött szénhydratok közül sok olyan van, amely aminosavakká, tehát a fehérjesynthezis alap-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

anyagaira alakulhatnak. Így pld. a tejsav, methylglyoxal és pyroborkősav szerkezetileg közel rokonok:

$$\underset{\text{tejsav}}{CH_3—CHOH—COOH} + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{pyroborkősav}}{CH_3—CO—COOH} + O_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{\text{methylglyoxal}}{CH_3—CO—COH} + H_2O \rightarrow \underset{\text{tejsav}}{CH_3—CHOH—COOH}$$

Viszont úgy a tejsav, mint a pyroborkősavból az ammonia közbejöttével már az aminosavakhoz juthatunk:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ COOH \end{array} + NH_3 \rightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ COONH_4 \end{array} + H_2 \rightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHNH_2 \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O$$

Erlenmayer és *Kunlinnak* sikerült is kísérletileg kimutatni, hogy ha ammonia a ketonsavakra hat, úgy a megfelelő aminosavak keletkezhetnek. Így sikerült kimutatniok, hogy pld. a glyoxalsavból ammonia hatására formylglykokoll képződik:

$$\underset{\text{glyoxalsav}}{2COOH—COH} + NH_3 = CO_2 + H_2O—\underset{\text{formylglykokoll}}{COOH—CH_2—NH—COH}$$

S ez utóbbiból hydrolyzis után glykokoll és hangyasav képződik:

$$COOH—CH_2—NH—COH + H_2O = \underset{\text{glykokoll}}{COOH—CH_2—NH_2} + HCOOH$$

Glyoxalsav a növényekben gyakran található és ezért az aminosavak keletkezésének ez a módja nem valószínűtlen.

Hasonló irányban dolgozott *Knoop* is. Ugyancsak meg kell említenünk *Smirnow* kutatásait, akinek viszont sikerült az asparaginra vonatkozólag kimutatni, hogy ez a növényekben különböző ammoniasók hatására fejlődik ki. Kísérleteit a kukorica csiranövényein végezte, amelyeket almasavas ammoniákkal táplált. Idevonatkozólag egyébként már *Loew* 1896-ban felállította a következő elméleti meggondolásokon nyugvó egyenletet:

$$COOH—CH—(NH_2)—CH_2—CO—NH_2 + 5CO_2 + 5H_2 \rightarrow 2NH_3 + C_6H_{12}O_6 + 6O$$

Ez az egyenlet azonban nem mutatja a reactio részletes lefolyását. *Komm* szerint pld. az asparagin almasavból a következő módon keletkezhetik:

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

$$\begin{array}{l} CH{-}(OH)COOH \\ | \\ CH_2{-}COOH \end{array} + NH_3 \rightarrow \begin{array}{l} CH{-}(OH)COOH \\ | \\ CH_2{-}COONH_4 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH(OH)COOH \\ | \\ CH_2{-}CO{-}NH_2 \end{array} +$$

almasav — almasavas ammoniák

$$+ H_2O \rightarrow \begin{array}{l} CH(OH)COOH \\ | \\ CH_2{-}CO{-}NH_2 \end{array} + NH_3 \rightarrow \begin{array}{l} CH(NH_2)COOH \\ | \\ CH_2{-}CO{-}NH_2 \end{array} + H_2O$$

asparagin

Rendkívül érdekesek *Trier* meggondolásai is, aki nem a szénhydratokból, hanem ezek synthezisének kiindulásául szolgáló aldehydekből indul ki a már ismertetett *Cannizaro*-féle reactio figyelembe vételével. Szerinte először az assimilationál keletkezett formalaldehyd glykolaldehyddé condensálódik és ez utóbbiból ammonia hatására aminosavak keletkeznek. *Trier* elméletének általános lefolyása a következő:

1. $H{-}C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix} \rightarrow CH_2(OH)C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix}$

formalaldehyd — glykolaldehyd

2. $\begin{matrix} CH_2(OH)C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix} \\ CH_2(OH)C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix} \end{matrix} + H_2O \rightarrow CH_2(OH)CH_2OH + CH_2(OH)COOH$

glykolaldehyd — glykol — glykolsav

Cannizaro-féle reactio

3. $CH_2(OH)CH_2{-}OH + NH_3 \rightarrow CH_2(NH_2)CH_2OH + H_2O$

aminoaethylalkohol

$CH_2(OH)COOH + NH_3 \quad CH_2(NH_2)COOH + H_2O$

glykokoll

Úgy az aminoaethylalkohol, mint a glykokoll fontos kiinduló anyagai a fehérjék és lecithinek synthezisének. Újabban különösen *Treub* és *Franzen* szintén az aldehydekből indultak ki, azonban a fehérjék synthezisénél még az ammoniákon kívül a cyanhydrogensavnak (HCN) is szerepet juttatnak.

Treub szerint:

$$R{-}C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix} + NH_3 + HCN \rightarrow R{-}CH{<}\begin{matrix}NH_2 \\ CN\end{matrix} + H_2O$$

aldehyd

$$R{-}CH{<}\begin{matrix}NH_2 \\ CN\end{matrix} + H_2O \rightarrow R{-}CH{<}\begin{matrix}NH_2 \\ C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown NH_2\end{matrix}\end{matrix}$$

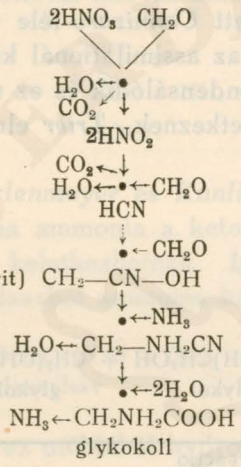
aminosavamid

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

$$R-OH\begin{cases}NH_2\\ C=O\\ NH_2\end{cases} + H_2O \rightarrow R-CH\begin{cases}NH_2\\ COOH\end{cases} + NH_3$$

Franzen ezt az eredeti gondolatmenetet azután tovább kiépítette. Szerinte először a formalaldehyd a nitratokat nitritekké reducálja, miközben cyanhydrogensav*) keletkezik, mely azután a formalaldehyddel tovább reagálva végül is ammoniák jelenlétében α aminosavak keletkezésére vezet.

Az itteni ábrán látjuk pld. a glykokoll synthezisét.



A salétromsavnak, illetőleg sóinak a reductióját a növényekben már többször megfigyelték. Viszont a cyanhydrogensav, ill. sói rendkívül sok növényben mutathatók ki. A többi aminosav keletkezését elméleti úton szintén eléggé kielégítő módon magyarázza *Franzen*. A nitritek elszappanosodása pedig valószínűleg savak és lúgok hiányában a növény által képezett H_2O_2 segítségével történik. Hogy azután az aminosavakat hogyan synthetizálja a növény polypeptidekké, az ma még elméletileg sem mutatható ki kielégítő módon.

Természetesen az ammoniák mint erős növényi méreg csak sói alakjában szerepel és vegyületből vegyületbe pillanatnyilag lép át, mielőtt mérgező hatása érvényesülhetne.

Az eddigiek folyamán a *N* a vegyületekbe az NH_3 közvetítésével lépett be. A valóságban az ammoniasók csakugyan — amint ezt kifogástalan kísérletek bizonyítják — elsőrendű növényi tápsók. Dacára azonban ezen körülménynek, a növény a *N* tápanyagok túlnyomó részét mégis nitratok alakjában veszi fel, amelyek azután a növényekben reductión mennek át és amino és imino vegyületcsoportokká alakulnak. *Baudisch* szerint a növény szénhydratok jelenlétében nitratokból is képezhet fehérjéket. A nitratok reductiójánál az előbbi elméletek aldehyd

*) A cyanhydrogensav keletkezése úgylátszik több fázisban megy végbe, miközben átmenetileg formhydroxamsav és formamid keletkeznek reductiós enzymek hatására.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

csoportjához hasonlóan egy nitrosyl csoport $(>N\lessdot^{O}_{H})$ keletkezik, amelynek biologiai szerepe szerinte a hasonló szerkezetű aldehyd csoport szerepével egyezik. A reductio *Schimper* és *Baudisch* szerint egy fotochemiai folyamat, amelynél tehát a fény energiája nagyon fontos szerepet játszik. *Baudischnak* sikerült is *in vitro* KNO_2-ből oxygen kilépése mellett fényhatásra nitrosylkaliumot és ezt formalaldehyddel kapcsolva formhydroxamsavat, tehát egy N-tartalmú vegyületet előállítani. Még jobb eredményt kapott methylalkohollal, amelyet a nitrit reductiójánál felszabaduló oxygen formalaldehyddé oxydál. A reactio közbenső termékeken keresztül jön létre, amelyek közül a legfontosabb az acinitromethan. A reactio valószínű elméleti lefolyása egyébként a következő:

1. $KNO_2 \rightarrow KCNO + O$
   nitrosylkalium
2. $CH_3OH + O \rightarrow HCOH + H_2O$
   methylalkohol formalaldehyd
3. $HCOH + KCNO \rightarrow HC.OH = N.O.K$
   formhydroxamsavas kalium

A nitrosyl és formaldehyd átalakulása formhydroxamsavvá valószínűleg a következő módon megy végbe:

1. $H.C\lessdot^{O}_{H} + N{-}OH \rightarrow \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!>\!C\lessdot^{OH}_{NO}$

2. $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!>\!C\lessdot^{OH}_{NO} \rightarrow H_2C = CH_2 = N{-}OOH$
   nitrosomethylalkohol — acinitromethan

   $H.C\lessdot^{N.OH}_{OH}$
   formhydroxamsav

Maga az acinitromethan rendkívül sok nitrogen vegyületnek képezheti a kiindulását. Így K_2CO_3 jelenlétében formalaldehyddel isonitrobutylglycerint ad:

$$(CH_2OH)_2{-}CHNO_2{-}CH_2OH \quad \text{(Henry)}$$

mely azután tovább dioxyacetonoximmá alakulhat:

$$(CH_2OH)_2 = C{-}NOH + CH_3OH$$

amely viszont a fény hatására nitritek jelenlétében reductiók és oxydatiók láncolatán átmenve és methylalkoholt leválasztva, a

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

következő az aminoisovaleriansav szerkezetéhez hasonló felépítésű vegyületté alakulhat át *(Piloty)*:

$$(CH_2OH)_2—C(—NO_2)—CH_2OH—C—NOH$$

Komm szerint tehát a nitratok közbenjöttével való fehérjesynthezis főbb fázisai a következők lesznek:

Acinitro csoportok
↓
Acinitro csoportok és formalaldehydek reactiója
↓
Piloty-féle reactio: reductio és oxydatio methylalkohol leválása mellett
↓
Nem gyűrűs szerkezetű aminosavak

Végül teljesség kedvéért meg kell még *Loeb* hypothezisét is említenünk, aki a fehérjéknek endothermikus képződését a növényben elektromos energia közbenjöttével magyarázza a legegyszerűbb növényi tápanyagok, CO_2, NH_3 és H_2O alapul vétele mellett. Az elektromos energiát ő csendes kisülésekre vezeti vissza, amelyeknél az energia főképen ultraibolya sugarak keletkezésében nyilvánul meg. Közelfekvő volt most már az a feltevés, hogy a növény az elektromos energiát ultraibolya sugarakkal, amelyek a nap sugaraiban képviselve vannak, helyettesíti synthetikus folyamatainál.

Meglehetős fáradságos kísérletezés után sikerült is neki ultraibolya sugarak hatására és megfelelő hőmérséklet mellett *in vitro* glykokollt — bár kis mennyiségben — előállítani a következő schema szerint:

$$2CO_2 + 2NH_3 + H_2O \rightarrow \underbrace{2H—CO—NH_2}_{\text{formamid}} + H_2O + O_2$$

$$2H—CO—NH_2 + H_2O \rightarrow \underbrace{COO—NH_4 \\ CO—NH_2}_{\substack{\text{oxaminsavas} \\ \text{ammoniák}}} + H_2 \rightarrow \underbrace{COO—NH_4 \\ CH_2—NH_2}_{\substack{\text{aminoecetsavas} \\ \text{ammoniák}}} + O$$

$$COO—NH_4 \\ CH_2—NH_2 \quad - NH_3 \rightarrow \quad COOH \\ CH_2—NH_2 \quad \text{glykokoll.}$$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Ez az újabb, részben kisérletileg is beigazolt elmélet élettani szempontból különös jelentőséggel bir, miután — amint látjuk — *ezen meggondolás a fehérjék synthezisét már a legegyszerűbb, a természetben közvetlenül a növény által felvett egyszerű szervetlen tápanyagok közbenjöttével érthetővé és lehetővé teszi.*

Amint azonban ezeknek az elméleteknek a kritikai bírálata mutatja, a fehérjéknek a növényekben való synthézisére vonatkozólag biztos, kisérletileg is beigazolt eredmények és törvényszerűségek még nem állanak rendelkezésünkre. Hogy az elméletek közül a valóságot melyik fogja a legjobban megközelíteni, azt majd a további exact kutatások vannak hivatva eldönteni.

Amint az újabb növényélettani kutatások mutatják, a növények fehérjesynthezise elsősorban a levelekben megy végbe, még pedig ugyanott, ahol az assimilatio történik: a palisszádsejtekben. A növényekben nagyon gyakori savamidokat, így elsősorban az asparagint, lysint, arginint, tyrosint úgylátszik a növények közvetlenül hasznosítani nem tudják, hanem belőlük először NH_3 lekapcsolásával aminosavakat készítenek és ezeket használják fel a további synthezisnél, sőt ezen célból magát az ammoniát is hasznosíthatják s így a savamidokat mint a növény *N* tartalékanyagát foghatjuk fel. Az aminosavakból a fehérjeképzés azután valószínűleg a polypeptideken keresztül megy, de idevonatkozólag még elméletileg sem tudunk egyelőre elfogadható magyarázatot adni.

Az önálló assimilatióra nem képes parazita és saprophyta növények *N* táplálékukat részben az élő szervezetek szolgáltatta fehérjék, részben pedig a korhadáskor képződött polypeptidekből és aminosavakból veszik. Valószínűleg közvetlenül csak az aminosavakat tudják felhasználni, a magasabb összetételű fehérjéket hydrolytikus enzymek segítségével aminosavakká építik le, sőt talán néha még ezeket is reducálják és így használják fel az ő saját individuális céljaiknak legjobban megfelelő fehérjék szintheziséhez.

Ugyanez áll a rovarevő növényekre (Dionaea, Drosera stb.) is, amelyeknek emésztő nedvében lévő proteolytikus enzymek építik le a fehérjéket aminosavakig.

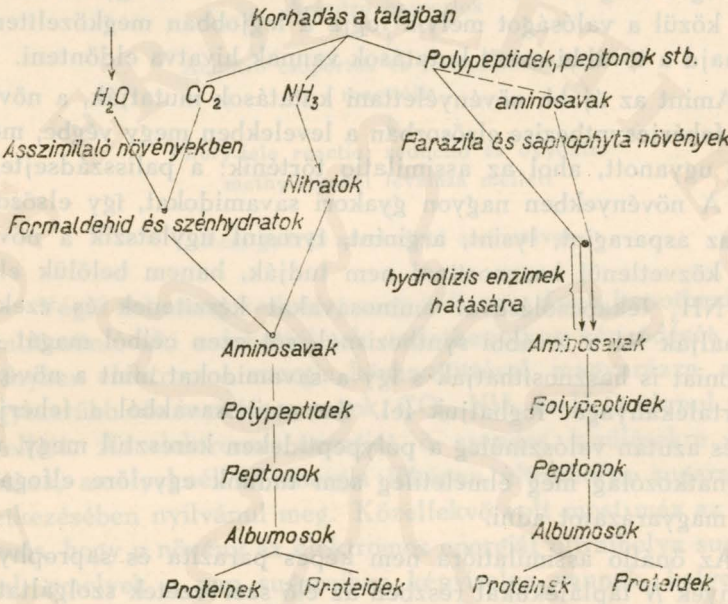
Természetesen a növények anyagcseréjük folyamán nemcsak fehérjéket képeznek, hanem ezeket szükség szerint le is bontják. Ez az eset főleg akkor áll be, amikor a növények a tartalék fehérjéiket elszállítják a felhasználás helyére, hogy itt

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

azután a szükségleteiknek megfelelő szerkezetű fehérjéket képezzenek belőlük. A leépítés proteolytikus enzymek, a pepsin, trypsin és erepsin segítségével hydrolytikus úton megy végbe.

A savamidok képzése és jelenléte a növényi fehérje anyagforgalom egyik jellemző tünete, amelyet az állati testben nem találunk meg.

Befejezésül álljon most már itt egy rövid tájékoztató összeállítás a növényi fehérjesynthezis általános menetéről:



Amint az előzőkben már részletesen kifejtettük, az állati szervezet nem képes szervetlen tápanyagokból önállóan fehérjéket synthetikus úton felépíteni, hanem fehérjetáplálkozását illetőleg teljesen a növényre van utalva. A fehérjéknek az állati szervezetbe való jutását a herbivora állatok közvetítik, ezektől nyerik a carnivora állatok rendszerint húsevés útján. A fehérjék közvetítésének másik útja az állati test termékeinek, a tejnek, ikrának, tojásnak stb. fogyasztása. Az állati szervezet a felvett fehérjéket nem közvetlenül használja fel, hanem ezeket úgylátszik polypeptidekké és aminosavakká leépíti és ezekből azután a saját individuális, illetőleg faji fehérjéit képezi. A legmeggyőzőbb bizonyítékát szolgáltatja ennek az anyatej, amelynek fő alkotórészei a caseinek, a tej-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

albuminok és tejglobulinok, míg az állati szervezet többi részeiben ezeket már nem találjuk meg, hanem helyette az ezekből képzett skleroproteideket, elastineket, haemoglobint, fibrineket, serum globulinokat stb. találjuk.

Világos tehát, hogy az állati szervezet a felvett fehérjéket először polypeptidekké, aminosavakká építi le és ezekből a maga speciális fehérje anyagait képezi. Az újabb vizsgálatok szerint azonban nincs kizárva annak a lehetősége, hogy a felvett fehérjék egy kis része mint idegen fehérje kerül az állati szervezet anyagforgalmába a vér útján. Ennek a további rendeltetése még nem ismeretes, de az ú. n. „praecipitin" reactióval ki lehet mutatni. Valószínűleg a vérben ez is további bomláson megy át enzymek hatására, míg egy része a vizeletben távozik el.

A felvett fehérjék először is a gyomorba jutnak, anélkül, hogy a nyelőcsatornában, vagy a szájban változáson mennének át. A gyomorban a fehérjéket legelőször a *pepsin* enzym támadja meg, amely ezeket albuminokra és peptonokra bontja, s itt már oldott állapotba kerülnek. A pepsint a gyomorban lévő HCl activálja. Ami nem oldódik, változatlanul az excretummal hagyja el a bélcsatornát. A duodenumban a leépítés további munkáját a *trypsin* végzi el, amelyet a pankreas választ ki és az *enterokinase* nevű activator enzym helyez működésbe; ez utóbbit viszont a bélfal választja ki.

Az újabb vizsgálatok szerint a trypsin maga egy fermentum keverék, amelyben a tulajdonképeni fehérjéket bontó proteasok mellett polypeptideket bontó peptidasok is vannak. Azért a trypsin név alatt újabban az eredeti pankreas váladékot értik, míg a tulajdonképeni fehérjebontó enzymnek a tryptase nevet adják.

A trypsin a fehérjéket gyakran aminosavakig is lebonthatja, de rendszerint a pepsin által már hydrolyzált fehérjéket bontja tovább egyszerűbb polypeptidekre.

Azokat a fehérjevegyületeket, amelyeket a trypsin teljesen fel nem bontott, illetőleg azokat az egyszerűbb felépítésű polypeptideket, továbbá az albumosokat és peptonokat, amelyek a pepsin és trypsin működése folytán keletkeztek, az *erepsin* nevű fermentum építi le aminosavakká. Az erepsint a bél nyálkahártyájában és a bél nedvében találjuk meg s minden valószínűség szerint a belek választják ki.

Az erepsin a nativ fehérjéket nem bontja, működése csak a polypeptidekre terjed ki, amelyeket egészen az aminosavakig

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

szétbont. A leggyakrabban megtalálható aminosavak a bélben a prolin és a phenylalanin, azonban — amint a vizsgálatok mutatják — tryptophan, tyrosin, hystidin és cystin is gyakran előfordulnak.

Amint már az előzőkben említettük, a fehérjék egy részét a magasabb összetételű vegyületek alakjában is felvehetik a vérből az állati test sejtjei; az aminosavakig való leépítés tehát nem feltétlenül szükséges minden esetben. Legtöbbször azonban a fehérjék leépítése mégis az aminosavakig történik.

Az aminosavak azután a normális resorptio útján a bélfal sejtjeibe jutnak és anélkül, hogy a legkisebb változáson mennének át, eredeti állapotukban jutnak bele a vérbe.

Amint *Abderhalden* vizsgálatai mutatják, az állati szervezetet tisztán aminosavakkal is lehet táplálni, sőt súlygyarapodást is el lehet ilymódon érni.

A felvett aminosavakat egyébként a vérben is ki lehet mutatni. A vér azután ezeket a májon keresztül a felhasználás helyére viszi. A fehérjék felépítése ezekből az aminosavakból a sejtekben megy végbe, ahol ezek a saját specifikus fehérjéiket felépítik.

Rendszerint az egyes szervek sejtjei a szervezet igényeinek megfelelően különböző specifikus fehérjéket képeznek. A sejtekben a fehérjék természetesen folytonos változáson mennek át, a sejtek elhalnak, vagy fehérjéik az anyagcsere folyamán felhasználódnak. Ezenfelül a hajban, nyálban, a bélváladékokban, a testről lehulló bőrpikkelyekben stb. állandóan fehérjéket veszít a test s másrészt a növekedés folyamán új fehérjékre van szükség

A sejtekben tehát a fehérjék állandó változáson mennek keresztül s minden valószínűség szerint a sejtekben proteolytikus enzymek vannak, amelyek segítségével a szükségleteknek megfelelően a sejtek a képzett fehérjéket lebonthatják és ismét felépíthetik.

A vérben azonban rendszerint csak az aminosavak egy része kerül felhasználásra. A feleslegeseket az állati szervezet nem raktározza fel, hanem a szervezetből eltávolítja. Ez az ú. n. desaminatio útján történik. Ennek a lényege abban áll, hogy az ammonia aldehyd keletkezése közben leválik. Ez történhetik oxydatio útján, vagy anélkül. Az oxydatiós folyamat általános

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

lefolyása valószínűleg az ú. n. *Strecker-féle bruttó egyenlet* szerint megy végbe:

$$R{-}NH_2{-}CH{-}COOH + H_2O + Acc^{*}) = \underbrace{R{-}CHO}_{\text{aldehyd}} + CO_2 + NH_3 + Acc\ldots.H_2$$

A reactio lefolyása — amint látjuk — rendkívül hasonlít a szénhydratok, de főleg a cukrok biologiai decompositiojához.

A keletkezett NH_3-t természetesen mint mérget a szervezetnek azonnal hatástalanítani kell. Ez a hatástalanítás az ammoniának carbamiddá (ureává) való átalakítása segítségével megy végbe. Ennek a folyamatnak a székhelye a máj, de az izmokban is kimutatták. Ha az előbbit funkción kívül helyezzük, az ammonia mint ammoniasó távozik el, legtöbbször legalább részben tejsavhoz kötve.

A carbamid synthetikus képződésének lefolyása az élő szervezetben még nem ismeretes. Úgy látszik, hogy keletkezésénél átmenetileg cyansav (HO—C≡N keletkezik. A folyamat lefolyása egyébként a következő:

Ha a desaminatio nem oxydatio útján jön létre, akkor természetesen más termékek keletkeznek. Így pld. alanin → tejsav, phenylalanin → phenyltejsav stb.

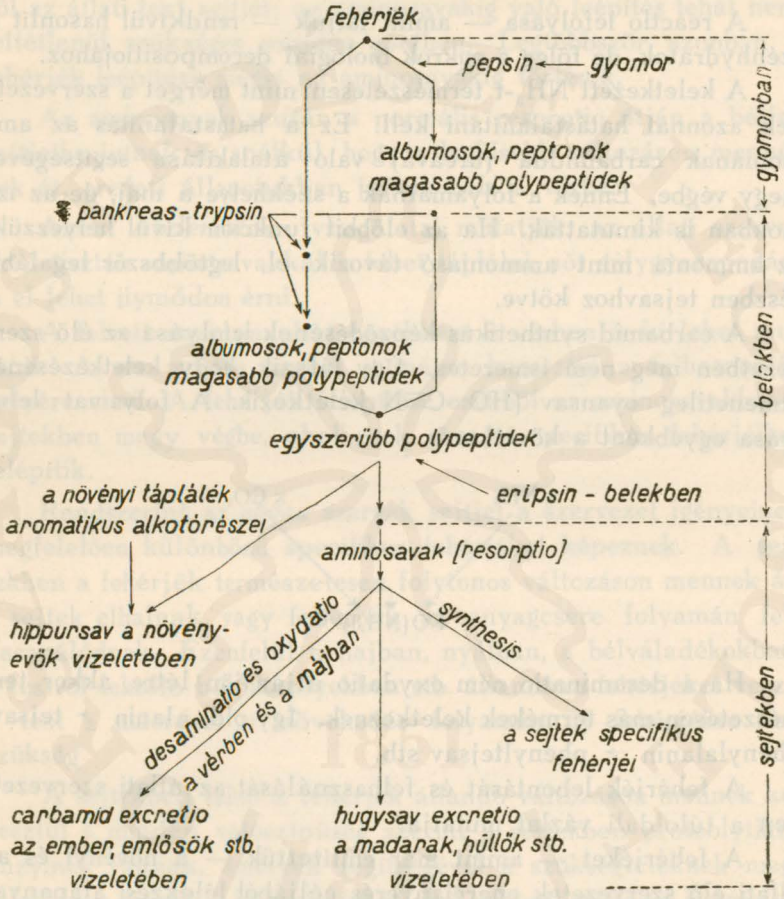
A fehérjék lebontását és felhasználását az állati szervezetben a túloldali vázlat mutatja.

A fehérjéket — amint már említettük — a növényi és az állati élő szervezetek energianyerés céljából lélekzési alapanyagul is felhasználhatják akkor, ha kellő mennyiségű szénhydrat ezen célra nem áll rendelkezésükre. Hogy a fehérjék elégetése a növényi és állati szervezetben hogy történik, hogy ez a folyamat milyen közbenső stádiumokon megy át, azt ma még nem tudjuk. Az sem ismeretes még, hogy vajon az élő szervezet képes-e a magasabb összetételű fehérjéket elégetni, vagy pedig

*) Accessorium.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

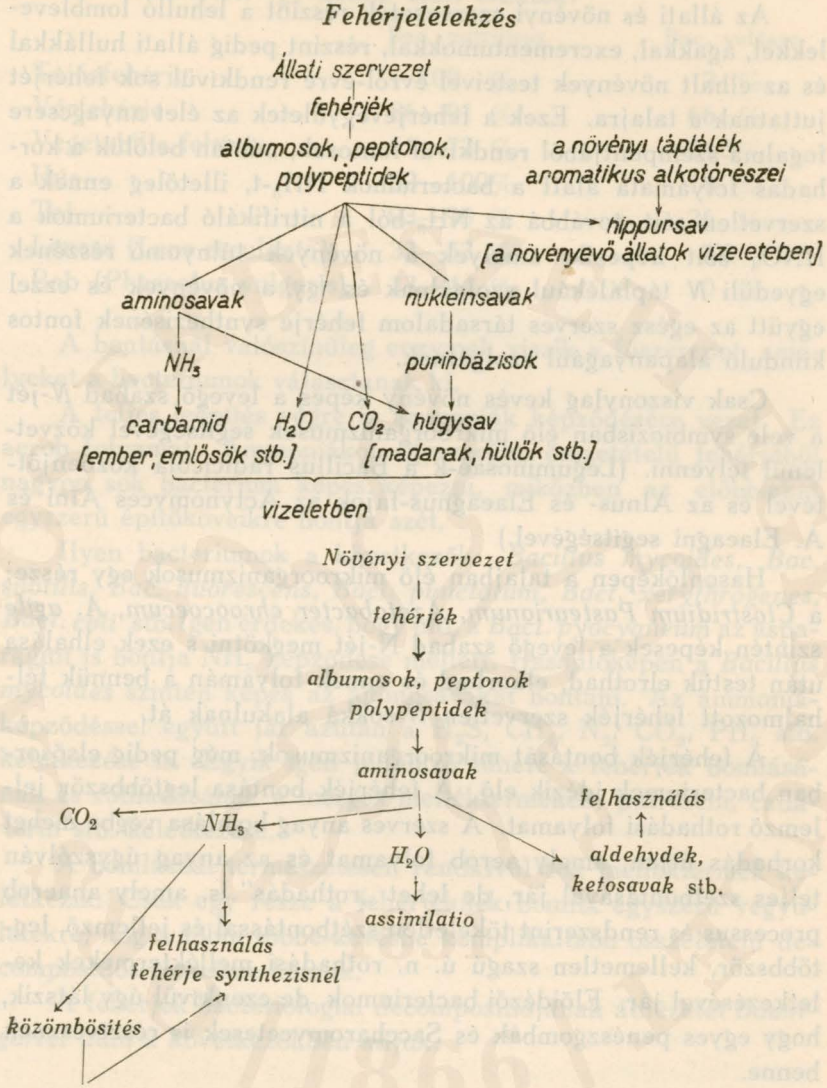
először ezeket minden esetben aminosavakra bontja oxidatio útján, miközben a keletkezett NH_3-t azután az állati szervezet carbamiddá alakítja át és úgy távolítja el. Az állati és növényi szervezetek között a fehérjelélekzésnél mindenesetre két alapvető különbség van. Amíg ugyanis az állati szervezet a fehérjelélekzés végső termékeit exkretorikus úton eltávolítja magából,



addig a növények ezeket anyagcseréjük számára ismét hasznosítják. Hogy az ammoniák közömbösítése a növényekben hogyan megy végbe, még nem tudjuk. A növényi szervezetben úgyszólván mindig megtalálható organikus savak úgy látszik fontos szerepet játszanak ennél a folyamatnál. De másrészt valószínűleg az ammoniát a növény a fehérje synthezisénél szintén közvetlenül fel tudja ismét használni.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A két folyamat vázlata egyébként a következő:



A lélekzési coefficiens a fehérjéknél rendszerint kisebb egynél. *Kostytschew* szerint:

$$Q = \frac{CO_2}{O_2} = 0{\cdot}70—0{\cdot}80$$

A fehérjék elégetése fokozott munka esetén az állati szervezetben a carbamidnak az izzadságban való kimutatásával is beigazolható.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A fehérjék decompositiója a talajban.

Az állati és növényi szervezetek részint a lehulló lombleveleklel, ágakkal, excrementumokkal, részint pedig állati hullákkal és az elhalt növények testeivel évről-évre rendkívül sok fehérjét juttatnak a talajra. Ezek a fehérjevegyületek az élet anyagcsere fogalma szempontjából rendkívül fontosak, miután belőlük a korhadás folyamata alatt a bacteriumok NH_3-t, illetőleg ennek a szervetlen sóit, továbbá az NH_3-ból a nitrifikáló bacteriumok a HNO_3 sóit képezik, amelyek a növények túlnyomó részének egyedüli *N* táplálékául szolgálnak és így a növények és ezzel együtt az egész szerves társadalom fehérje synthezisének fontos kiinduló alapanyagául szolgálnak.

Csak viszonylag kevés növény képes a levegő szabad *N*-jét a vele symbiozisban élő mikroorganizmusok segítségével közvetlenül felvenni. (Leguminosae-k a Bacillus radicicola közbenjöttével és az Alnus- és Elaeagnus-fajok az Actynomyces Alni és A. Elaeagni segítségével.)

Hasonlóképen a talajban élő mikroorganizmusok egy része: a *Clostridium Pasteurianum, Azotobacter chroococcum, A. agile* szintén képesek a levegő szabad N-jét megkötni s ezek elhalása után testük elrothad, elkorhad és ennek folyamán a bennük felhalmozott fehérjék szervetlen *N*-sókká alakulnak át.

A fehérjék bontását mikroorganizmusok, még pedig elsősorban bacteriumok idézik elő. A fehérjék bontása legtöbbször jellemző rothadási folyamat. A szerves anyag bomlása végbe mehet korhadás útján, amely aerob folyamat és az anyag úgyszólván teljes szétbontásával jár, de lehet „rothadás" is, amely anaerob processus és rendszerint tökéletlen szétbontással és jellemző, legtöbbször, kellemetlen szagú ú. n. rothadási melléktermékek keletkezésével jár. Előidézői bacteriumok, de ezenkívül úgy látszik, hogy egyes penészgombák és Saccharomycetesek is résztvesznek benne.

Általában túlnyomó részben az obligát anaerob *Bacillus putrificus* végzi a fehérjék bontását, de az aerob *Bacterium vulgare (Bacillus Proteus)* is gyakran résztvesz benne. Úgy látszik, hogy a fehérjék rothadása először anaerob úton kezdődik és később aerob módon folytatódik és ammoniaképződéssel végződik.

Tájékozásul álljon itt *Tissier* után néhány adat az egyes bacteriumfajok fehérjebontó képességéről. Az adatok azt jelzik,

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

hogy a vizsgált fehérjetartalmú anyag hány %-a került 37 C° hőmérséklet mellett egy hónap alatt oldatba:

	Bac. putrificus	Bac. vulgare
Tojásfehérje	100 %	2 %
Vérfehérje	86—91 %	66 %
Vegetabilis fehérje	61—72 %	44·5%
Hús	82—100%	18 %
Tej	93—98 %	26 %
Lencse (Lens esculenta)	33—53 %	2·8%
Bab (Phaseolus vulgaris)	13—44 %	0 %

A bontásnál valószínűleg enzymek viszik a főszerepet, amelyeket a bacteriumok választanak ki.

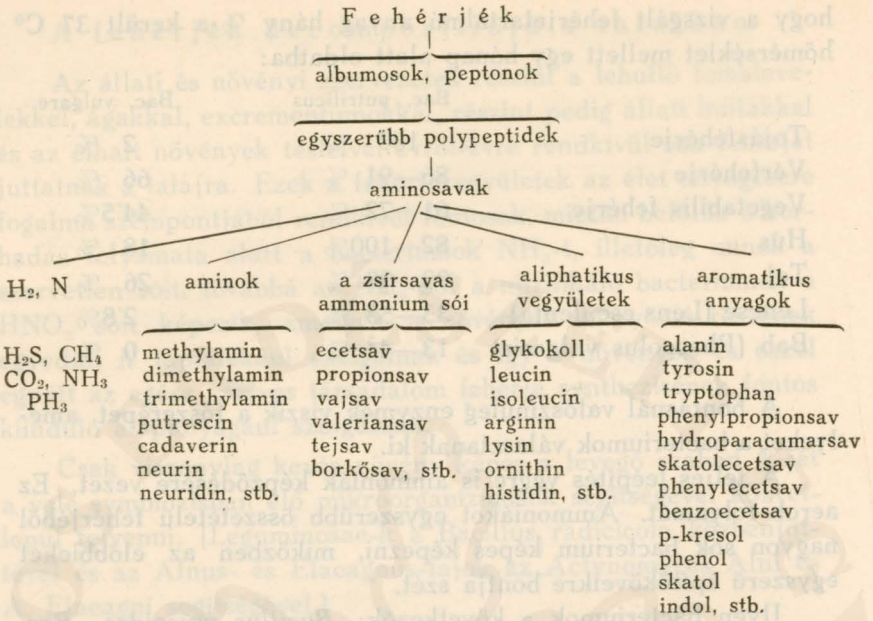
A teljes leépítés végre is ammoniák képződésére vezet. Ez aerob folyamat. Ammoniákot egyszerűbb összetételű fehérjéből nagyon sok bacterium képes képezni, miközben az előbbieket egyszerű építőköveikre bontja szét.

Ilyen bacteriumok a következők: *Bacillus mycoides, Bac. subtilis, Bac. fluorescens, Bact. punctatum, Bact. xerythrogenes, Bact. coli* stb. Igen érdekes, hogy pld. a *Bact. pyocyaneum* az asparagint is bontja NH_3 képződése mellett. Hasonlóképen a *Bacillus mycoides* szintén képes az aminosavakat bontani. Az ammoniaképződéssel együtt jár azután a H_2S, CH_4, N_2, CO_2, PH_3 stb. keletkezése is. Egyik igen jellemző tünete a fehérjék bomlásának és rothadásának a mérges melléktermékek: putrescin, cadaverin stb. keletkezése.

A bomlásnál természetesen rendkívül sok melléktermék keletkezik. Csak egy része a fehérjéknek bomlik egyszerű vegyületekre, míg a többi többé-kevésbé komplikáltabb összetételű decompositiós termékre bomlik.

A fehérjék bacteriologiai decompositiójának átnézetét *Baumgärtel* után a következőkben adjuk:

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.



A keletkezett egyszerűbb vegyületek közül a NH_3 a nitrification megy át és a fehérjesynthezis céljaira a növények által mint salétromsavas só felvehető állapotba kerül. A CH_4-t az u. n. methan bacteriumok CO_2- és H_2O-ra, tehát a növények által hasznosítható anyagokra bontják. A többi magasabb összetételű szerves anyag egy részét, pld. az aminosavakat, a növények részint a mycorrhiza segítségével felveszik, részint a saprophyta növények közvetlenül hasznosítják, részben pedig rendszerint ismét bacteriumok hatására tovább bomlanak CO_2-re, H_2O-ra, NH_3-ra, esetleg CH_4-re. Ezeknek a folyamatoknak túlnyomó része azonban ma még kellőleg nem ismeretes.

A keletkezett ammonia további sorsa és változásai a szerves élet anyagcseréje szempontjából rendkívül fontos. A szerves élet egyedüli fehérjeforrása a növények, kizárólag az ammoniából keletkezett szervetlen N-sókra vannak utalva, miután a levegő szabad N-jét a Leguminosék és az Alnus- és Elaeagnus-fajok kivételével felhasználni nem tudják s csak kevés saprophyta vagy mikorrhyzával symbiozisban élő növény képes az aminosavakat vagy egyes egyszerűbb polypeptideket közvetlenül felvenni.

Az ammonia maga erős növényi méreg, azonban phosphor, kén vagy salétromsavas sói már jó nitrogen tápanyagul szolgál-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

nak. Egy része tehát az ammoniának kétségkívül a talajban a fenti sókat alkotva jut a növénybe.

Túlnyomó részben azonban az ú. n. nitrificatiós folyamaton megy át. Ez tipikus biologiai folyamat és kiindulását a fehérjék bomlásakor keletkező ammonia képezi. Ez az ammonia keletkezik részben a denitrificáló bacteriumok hatására is a következőkben tárgyalandó módon, de rendszerint a fehérjék normális, rendes fehérjebomlási útján jön létre. Ez az ammonia a talajban rendszerint közvetlen a bejutása pillanatában a talajban lévő más anorganikus vegyületekkel, főleg savgyökökkel közömbös vegyületeket alkot, amely közömbös vegyületek szolgálnak azután a nitrogenbacteriumok tápanyagául. Ezek a nitrogenbacteriumok ezeket az ammoniavegyületeket elégetik és így az elégésnél nyert hőenergiát használják fel azon célból, hogy a levegő széndioxydjával assimilatiós úton szénhydratokat képezzenek. *Ezek tehát a többi bacteriumoktól eltérően tulajdonképen autotroph növények, mert önálló assimilatióra is képesek, de mégis különböznek a többi autotroph növényektől abban a sajátságukban, hogy ezek a hőenergiát nem a nap hőenergiaforrásából merítik, hanem a most tárgyalt oxydatiós úton nyerik.*

A *nitrificatiónak* rendszerint két fokozata van. Az első fokozat az ammoniának salétromsavvá való elégetése, amely általában a következő egyenlet szerint folyik le:

$$2NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2HNO_2 + 2H_2O \quad \text{vagy}$$
$$2NH_3 + 3O_2 \rightarrow N_2O_3 + 3H_2O$$

Energetikailag az egyenlet lefolyása a következőképen fejezhető ki:

$$NH_3 + 1\frac{1}{2}\,O_2 = HNO_2 + H_2O + 78 \text{ calória}$$

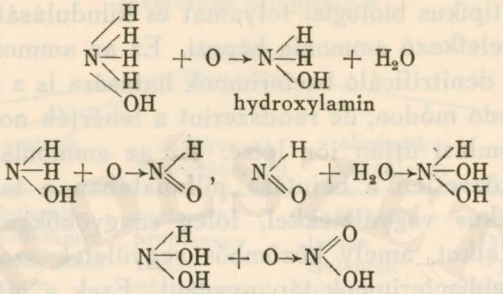
Minthogy azonban a talajban az ammonia többnyire nincs szabad állapotban jelen, úgy ez rendszerint a talaj vízében lévő szénsavval ammoncarbonatot alkot. Ilyenkor a reactio lefolyása valószínűleg a következő:

$$(NH_4)_2CO_3 + 3O_2 = 2HNO_2 + CO_2 + 3H_2O$$

Ennek a folyamatnak ezidőszerint legjobban ismert előidézője a *Bacterium nitrosomonas*, amelyet 1892-ben *Winogradsky* fedezett fel (az amerikai irodalomban Nitrosomonas europea néven ismeretes). Egy másik alakja a *Nitrosomonas javanensis*, amelyet *Winogradsky* Buitenzorgban izolált.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A folyamat lefolyása egyébként még nem áll egészen tisztán előttünk, valószínű lefolyása *Kluyver* és *Donker* szerint a következőképen megy végbe:



Az O_2 és N hányadosa pedig *Godlewski* szerint $R = \frac{O_2}{N} = 3$.

A nitrificatiónak a második fokozata a nitratoknak nitritekké való reducálása. Az ezt előidéző mikroorganizmusoknak legjellemzőbb alakja a *Bacterium nitrobacter*, amelyet az amerikai irodalomban *Nitrobacter* név alatt jelölnek. Ennek a folyamatnak a lefolyása viszont a következő:

$$KNO_2 + O = KNO_3$$

Energetikai egyenlete pedig a következő:

$$HNO_2 + O = HNO_3 + 23 \text{ calória}$$

A nitrificatiónak az ellentétes folyamata azután a *denitrificatio*, amelyet más szóval röviden *N-erjedés* névvel is jelölnek. Ez a folyamat tipikus anaerob folyamat, amelynek folyamán az ú. n. denitrificáló bacteriumok a nitratokat végeredményben szabad *N* és *H* gázzá reducálják, miközben a vegyületekben lévő O-t felszabadítják és ezt az O-t a maguk oxydatiós folyamataik számára felhasználják. *A denitrificatiót tehát tulajdonképen energetikai szempontból élesen el kell különiteni az ú. n. nitrátreductiótól, amelynek a lényege viszont abban áll, hogy egyes bacteriumok a nitratokat nitritekké és ezeket ammoniákká képesek reducálni.*

A tulajdonképeni denitrificatiós folyamat két fokozaton megy át. Az első fokozat a nitratoknak nitritekké való reductiója, a második pedig a keletkezett nitratoknak szabad N-vé való átalakítása.

Chemiailag és energetikailag ezt a két folyamatot a következőképen fejezhetjük ki:

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

1. $2HNO_3 = 2HNO_2 + O_2$ (— 36·6 cal.)
2. $2HNO_2 = N_2 + 1½\ O_2 + H_2O$ (+ 6·8 cal.)

Ha feltételezzük, hogy 1 mol. (O_2) 112 cal.-t tud felszabadítani, úgy az első fokozatnak az energianyerése 112—36·6 = 75·4 cal., a második egyenletnél pedig $1½ . 112 + 6·8 = 174·8$.

Már ebből az összeállításból is láthatjuk, hogy tulajdonképen a N-né való reducálással kaphatják a denitrificáló mikroorganizmusok a nagyobb energiamennyiséget, míg a nitritekké és ammoniává való reducálás aránylag kevés ennergiafelszabadulással jár.

Ezt a két folyamatot azonban rendszerint — amint azt már a 217. oldalon is említettük — két bacteriumcsoport végzi, amelyek közül az egyik a nitratot reducálja és az így felszabaduló O-t a másik rendelkezésére bocsátja, amely viszont az így nyert O-el a cellulosét bontja és ilymódon a denitrificaló bacteriumoknak a szükséges hőenergiát szolgáltatja. Ha a bontás ammoniákig történik, ebben az esetben a folyamatot a következő egyenlet fejezi ki:

$$HNO_3 + H_2O = NH_3 + 2O_2$$

A cellulosénak, illetőleg a szénhydratoknak a felhasználásával történő nitrificatiót pedig a következő egyenlet fejezi ki:

$$5C_6H_{12}O_6 + 24HNO_3 = 30CO_2 + 42H_2O + 12N_2$$

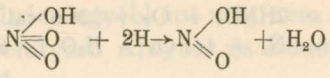
Hasonlóképen a sulfitokat és a ként is fel tudják használni egyes bacteriumfajok az anaerob lélekzés mellett való oxydatio céljaira egyidejű denitrificatio mellett. Valószínűleg itt is két bacteriumcsoport működik egymás mellett, amelyek közül az egyik felszabadítja a nitratokból az O-t és átadja a másik csoportnak, amely az így felszabadított vegyület segítségével a sulfitokat és thiosulfátokat sulfátokká oxydálja és az így nyert energiát a denitrificáló bacteriumok rendelkezésére bocsátja. Ezen folyamatnak valószínű lefolyása *Beijerinck* szerint a következő:

$$6KNO_3 + 5S + 2CaCO_3 = 3K_2SO_4 + 2CaSO_4 + 2CO_2 + 3N_2$$

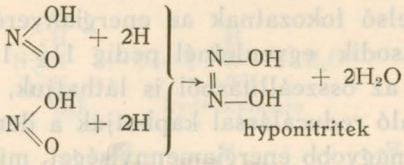
Ennél a folyamatnál általában 1 gr. reducált nitrátra 1 gr./cal. energiamennyiség esik.

A nitratreductiónak és a denitrificatiónak a lefolyása elméletileg a következőképen képzelhető el:

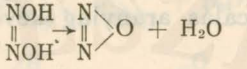
© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

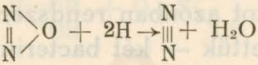


nitrátok nitritek

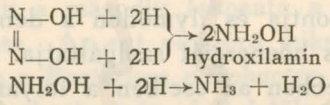


hyponitritek





Viszont az ammoniaképződés:



A denitrificatio általában a természet háztartása szempontjából káros folyamat és a talajban különösen ott jelentkezik, ahol, a legtöbb esetben a túlságos sok csapadék, vagy a talajnak egyébkénti vízbősége következtében a talajba elegendő O nem kerül, amikor azután az organikus anyagokat és cellulosét bontó bacteriumok az életműködésükhöz szükséges energiát csakis a denitrificáló bacteriumok működése folytán nyerik. A gyakorlati talajművelésnél úgy a mező-, mint az erdőgazdaságban természetesen megfelelő talajművelési módokkal gondoskodnak a talaj jó szellőzöttségének a fenntartásáról. A denitrificatio kapcsán mindenesetre egy bizonyos mennyiségű szabad N elveszik a természet háztartása számára, miután a növények tudvalevőleg a levegőben N-gázt is képesek felvenni. Ezt a veszteséget helyrehozandó, a növények egy jelentékeny része (Leguminosék, Alnus, Elaeagnus, Myrica, Coriaria, Ceanothus stb.) a gyökerein élő bacteriumok segítségével (Bac. radicicola, Actinomyces alni, A. elaeagni stb.) képesek a levegő szabad N-jét felvenni, másrészt ugyanakkor a talajban rendkívül sok olyan bacterium él, amelyek a levegő szabad N-jét közvetlenül képesek felvenni, abból fehérjevegyületeket felépíteni, amelyek természetesen ezen élő lények elhalása után a korhadás útján nitratokká alakulnak és így a magasabb rendű növények gyökerei számára felvehetőkké

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

válnak. Ilyen szabad N-kötő bacteriumok pld. a *Bac. pasteurianus, Azotobacter chroococcum, A. agile* és *Granulobacter* egyes fajai.

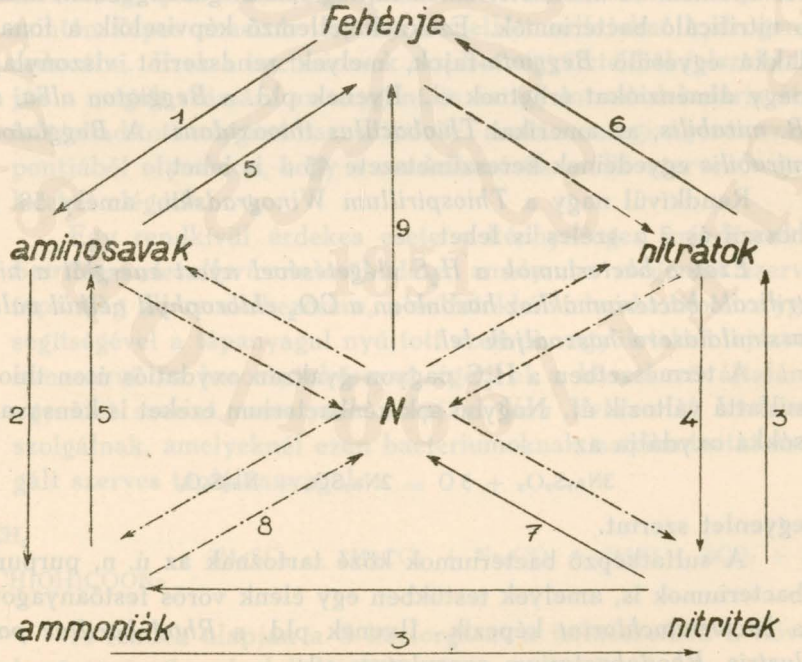
Ami most már a nitrificaló és a denitrificaló bacteriumok egyes fajait illeti, úgy arravonatkozólag álljon itt röviden a következő:

A nitratokat nitritekké reducáló bacteriumok közül a leggyakoriabbak a következők: *Bact. coli, Bact. vulgare, Bact. prodigiosum, Bact. putidum, Bact. fluorescens, Bact. pyocyaneum, Bact. herbicola, Bac. subtilis, Bac. vulgatus, Bac. mycoides, Micr. pyogenes, Mycobact. phlei* és a *Mycobacterium* egyéb fajai.

Viszont a nitratokat ammoniává reducáló bacteriumok közül megemlítjük a következőket: *Bac. mycoides, Bac. subtilis* és *Bac. mesentericus vulgatus.*

A nitratoknak szabad N-né való reducálását pedig a következő mikroorganizmusok képesek végrehajtani: *Bact. denitrificans, Bact. stutzeri, Bact. künnemanni, Vibrio denitrificans, Bac. nitroxus, Bact. denitrificans agilis, Bact. ulpiani, stb.*

A *N* anyagcsere körfolyamatát egyébként a következő vázlatban adjuk:



© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

1. fehérjeleépítés, 2. ammoniaképződés, 3. nitrificatio, 4. denitrificatio, 5. ammonium és aminosav assimilatio, 6. nitrat assimilatio, 7. denitrificatio, 8 ammonium oxydatio, 9. *N*-kötés a levegőből. A pontozott vonalak által jelzett folyamatok még nem ismeretesek eléggé. *(Löhnis* után.)

A fehérjék és még más S- és P-tartalmú szerves vegyületek bomlásánál ezenkívül még jelentékeny mennyiségű S és P is felszabadul, amelyeknek természetesen a növények számára megint vegyületekké kell alakulniok.

Az organikus anyag bomlásánál a kén rendszerint szintén a különböző fehérjebontó mikroorganizmusok hatására mint H_2S vagy $(NH_4)_2SO_4$ szabadul fel, sőt egyes esetekben mercaptanok is képződnek, amelyek azután alkoholra és H_2S-re bomlanak tovább.

A keletkezett H_2S azután az ú. n. thiobacteriumok hatására oxydation megy át:

$$H_2S + O = H_2O + S$$
$$H_2O + S + 3O = H_2SO_4$$

és a nitratképződéshez hasonlóan kénsavra, illetőleg ennek a szervetlen sóira alakul, amely utóbbiakat a növények azután már felvehetnek. A thiobacteriumok fajilag sokkal gazdagabbak, mint a nitrificáló bacteriumok. Ezeknek jellemző képviselőik a fonalakká egyesülő *Beggiota*-fajok, melyek rendszerint viszonylag nagy dimenziókat érhetnek el. Ilyenek pld. a *Beggiatoa alba*, a *B. mirabilis*, az amerikai *Thiobacillus thiooxidans*. A *Beggiatoa mirabilis* egyedeinek keresztmetszete 45 μ is lehet.

Rendkívül nagy a *Thiospirillum Winogradskii*, amely 50 μ hosszú és 3 μ széles is lehet.

Ezek a bacteriumok a H_2S elégetésével nyert energiát a nitrificáló bacteriumokhoz hasonlóan a CO_2 chlorophyll nélkül való assimilálására használják fel.

A természetben a H_2S nagyon gyakran oxydatiós úton thiosulfattá változik át. Nagyon sok kénbacterium ezeket is kénsavas sókká oxydálja az

$$3Na_2S_2O_3 + 5O = 2Na_2SO_4 + Na_2S_4O_6$$

egyenlet szerint.

A sulfatképző bacteriumok közé tartoznak az ú. n. purpurbacteriumok is, amelyek testükben egy élénk vörös festőanyagot, a *bacteriumchlorint* képezik. Ilyenek pld. a *Rhodobacillus palustris*, *Rhodobacterium capsulatum* stb.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Egyes bacteriumfajok viszont a kén oxydatióján kívül még egyidejűleg nitratreductióra is képesek. A nitratreductionál nyert energiát kétségkívül a kén oxydálására használják fel. Ilyen pld. a *Thiobacterium denitrificans*, amelynek működése nagyjában a következő egyenlet szerint folyik le:

$$6KNO_3 + 5S + 2CaCO_3 = 3K_2SO_4 + 2CaSO_4 + 2CO_2 + 3N_2$$

A denitrificatióhoz hasonlóan a talajban a sulfatokat egyes bacteriumfajok reducálni képesek az ú. n. kénhydrogen erjedésnek nevezett folyamat alatt.

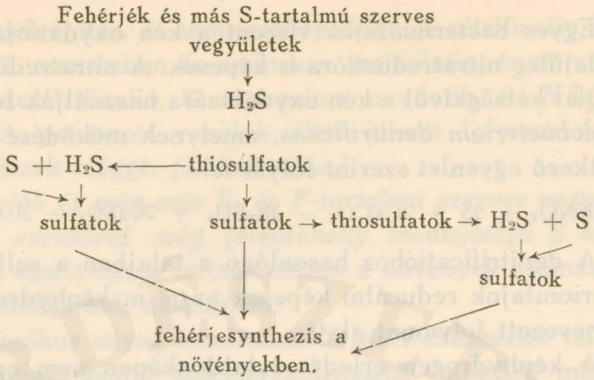
A kénhydrogen erjedés tulajdonképen nem egyéb, mint a sulfatoknak sulfitokká, thiosulfatokká, H_2S- és S-á különböző bacteriumok hatására való reductiója, amely folyamat alatt itt is természetesen intramolekuláris bomlás következtében energia lesz szabaddá téve, miután tudvalevőleg a fenti vegyületek általában endothermikus úton nyerik eredetüket. Ezeket a bacteriumfajokat ú. n. desulfo bacteriumok néven foglaljuk össze. Ide tartoznak pl. a *Bacterium desulfuricans*, a *Spirillum desulfuricans*, a *Bacterium sulfureum*, a *Vibrio hydrosulfureus*, a *Bacterium hydrosulfureum* stb., de igen érdekes, hogy más bacteriumok is, így pld. a talajban rendkívül elterjedt *Bacillus mycoides* szintén képes anaerob viszonyok mellett sulfatokat hydrogenné reducálni. Ezek a bacteriumok a sulfatvegyületekből felszabadítják a maguk számára az oxygent és az így intramolekuláris úton felszabadított oxygent használják fel azután energianyerés szempontjából olymódon, hogy a rendelkezésükre álló szerves vegyületeket elégetik.

Egy rendkívül érdekes esete a kénhydrogen erjedésnek a *Spirillum desulfuricans* működése, amely, ha elegendő szerves tápanyag áll rendelkezésére, a sulfatokból felszabadított oxygen segítségével a tápanyagul nyújtott szerves vegyületeket tejsavvá, almasavvá és borostyánkősavvá égeti el a következő általános egyenlet szerint, amelynek alapjául *Van Veldennek* kísérletei szolgálnak, amelyeknél ezen bacteriumoknak natriumlactat szolgált szerves táplálóanyagul:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH(OH)COONa \end{matrix} + 3MgSO_4 = 3MgCO_3 + Na_2CO_3 + 3H_2O + 3CO_2 + 3H_2S$$

A fentiek alapján a S körforgását a természetben a következő átnézetben foglalhatjuk össze:

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.



A fehérjék másik gyakori elemi összetevője a P. A P a talajba természetesen nemcsak a fehérjék révén jut, hanem a talajra jutó elhalt növények és állatok, továbbá a növényi és állati hulladékok szintén tartalmaznak P-t. A P különösen az élő sejtek magvát alkotó ú. n. nucleoproteidekben fordul elő s ezért úgy a növényi, mint az állati test számára, egyéb rendeltetésétől eltekintve is, nélkülözhetetlen elemi alkotórész.

A korhadáskor a P-tartalmú vegyületekből a bacteriumok és gombák működése következtében először átmenetileg bonyolult összetételű P-tartalmú vegyületek keletkeznek, amelyek azután részben biologiai, részben pedig chemiai úton tovább bomlanak. A bomlás végső terméke egyes phorphorsavas egyszerűbb vegyületek és PH_3. Ez utóbbit azután, amint újabban *Lieske* vizsgálatai mutatják, szintén bacteriumok oxydálják phosphorsavra, illetőleg ennek sóira, amelyeket azután a növény gyökerei útján fel tud venni.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

MÁSODIK RÉSZ.

Cyklusos vegyületek.

Az eddig tárgyalt vegyületeknél a carbon atomok nyilt láncban kapcsolódtak egymáshoz, a most tárgyalás alá kerülő cyklusos vegyületeknél azonban a carbon atomok láncvégei záródnak és ilymódon gyűrű keletkezik. Ha a gyűrűben csak carbon atomok foglalnak helyet, akkor *isocyklusos* vagy *carbocyklusos* vegyületek keletkeznek, mint pld. a benzol, ha azonban carbonon kívül még N, O vagy S is belép a gyűrűbe, akkor *heterocyklusos* vegyületek keletkeznek. Ilyen vegyület a pyridin, tiophen, furfuran.

A carbocyklusos vegyületek feloszlanak methylen gyökökből képződött *alycyklusos* vegyületekre, a trymethylennel mint kiinduló vegyülettel és *aromás vegyületekre*, amelyeknek kiinduló vegyülete a benzol. A benzol condensatiojánál keletkeznek a naphtalin, anthracen és phenantren.

Az alycyklusos vegyületek lehetnek telítettek, mely esetben *cycloparafineknek* nevezik őket. Ilyen pld. a trymethylen ($\begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2—CH_2 \end{smallmatrix}$) Ha pedig kettős kapcsolódások fordulnak elő bennük, akkor *cycloolefinek* keletkeznek, mint pld. a cyklobutadien ($\begin{smallmatrix} CH=CH \\ | \quad | \\ CH=CH \end{smallmatrix}$)

Isocyklusos (carbocyklusos) vegyületek.

Alycyclusos vegyületek.

Trymethylen vegyületek.

$\begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2—CH_2 \end{smallmatrix}$

Trymethylen. Színtelen gáz, mely nyomás alatt cseppfolyósítható. Előállítható 1—3 brompropanból, ha ezt fémes natriummal kezeljük:

$$CH_2—Br—CH_2—CH_2Br + Na_2 = 2NaBr + (CH_2)_3$$

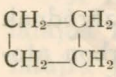
© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A $(CH_2)_3$ összetétele isomérré teszi a propylennel (C_3H_6), melytől azonban sok tekintetben különbözik, így a $KMnO_4$-al nem reagál, mert nincs benne kettős kötés, mint a propylenben és bromvízzel is nagyon lassan reagál. Azonban mint valamely teljesen telített vegyület sem viselkedik, mert könnyen vesz fel jodhydrogent és normal propyljodiddá alakul át.

A trimethylen gyűrűje 400 C°-ra hevítve szétszakad és részben propylen keletkezik belőle.

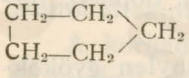
Tetramethylen vegyületek.

Tetramethylen. Ezt a vegyületet csak legújabban állították elő színtelen gáz alakjában. Teljesen úgy viselkedik, mint egy telített vegyület és nem képes HJ-t felvenni.



Pentamethylen vegyületek.

Pentamethylen. Ez a vegyület a kaukázusi petroleumban fordul elő. Színtelen folyadék, mely 50·5 C°-nál forr. Leszármazottja a cadaverin.



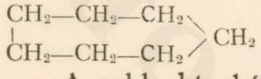
Hexamethylen vegyületek.

Ezekről a hydroaromás vegyületeknél lesz majd szó.

Hepta- és octamethylen vegyületek és leszármazottak.

A heptamethylen gyantaessentiában fordul elő, honnan elő is állítják. Előfordul továbbá a kaukázusi petroleumban. Leszármazottja

a suberon, mely kellemes szagú folyadék és az aekgonin nevű növénybázisból állítható elő.



A cyklooktanból levezethető

a cyklooktatetraen, amely olyan szerkezetű, mint a benzol (lásd ott), de teljesen más tulajdonságokkal bír.

Benzol származékok. Aromás vegyületek.

A benzol és a benzol származékok általánosságban.

A chemia fejlődése folyamán több kellemes szagú vegyületet fedeztek fel, amelyek megfelelő módon kezelve benzolt vagy

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

benzol származékot adtak. Ezek a vegyületek egy csoportba sorozva, mint aromás vegyületek lettek tárgyalva. Ez az elnevezés azonban már idejét multa, mert egészen más structurájú vegyületek is ismeretesek, amelyek szintén aromás szagúak.

A chemiai vizsgálódásoknál feltűnt a benzoegyanta, amelyből egy savat állítottak elő: a *benzoesavat*. Ennek calcium sója ledestillálva egy vegyületet adott, amelynek analyzise azt mutatta, hogy C-ból és H-ből áll, a gázsűrűsége alapján az empirikus képletét pedig C_6H_6-nak határozták meg. Ezt a vegyületet többféle módon a legkülönbözőbb aromás vegyületekből választották le és ha esetleg nem C_6H_6 volt az összetétele, akkor kiderült, hogy a C_6H_6 már meg volt, csak a hydrogennek helyét más gyökök és csoportok foglalták el. Ez a vegyület a *benzol*, amely az aromás vegyületek kiinduló vegyületét képezi.

A benzol structurája. A benzol structuráját a következő gondolatmenet segítségével határozzuk meg:

Mivel a benzolban 6 carbon atomra 6 hydrogen atom jut, mindjárt felvetődik az a gondolat, hogy erősen telítetlen vegyülettel van dolgunk, már azért is, hiszen az olefineknél a 6 carbon atommal bíró szénhydrogen 12 H atomot tartalmaz (C_6H_{12}). Ezek szerint a benzol I. $CH_3-C\equiv C-C\equiv C-CH_3$; vagy pedig

II. $CH_2=C\overset{CH_2=C}{\diagdown\!\diagup}C=CH_2$ alakban írható.

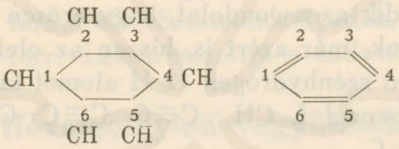
A benzolnak tehát úgy kellene viselkedni e képletek szerint, mint az acetylen- vagy az olefinsorozatbeli vegyületeknek. Ha tehát hármas kapcsolást tételezünk fel a benzolban, akkor a benzol az acetylenek jellegzetes reactióját kell hogy adja, vagyis ammoniás rézoldattal vörös, robbanékony csapadéknak kellene képződnie. Mivel azonban a benzol ammoniás rézoldattal szemben nem reagál, hármas kapcsolódást benne feltételezni nem lehet és így az I. szerkezeti képlet nem képezheti a benzol valódi szerkezetét. Ha már most feltételezzük, hogy a benzolban olefines kettős kapcsolódások fordulnak elő (II.), akkor a benzolnak $KMnO_4$- és Na_2CO_3-ra reagálni kellene, azonfelül mint olefines telítetlen vegyületnek a bromvizet el kellene színtelenítenie. Azonban a benzol $KMnO_4$-re és Na_2CO_3-ra egyáltalában nem, bromvízzel pedig csak nagyon nehezen reagál, mivel a benzol halogent nagyon nehezen vesz fel. Olefines kapcsolódás tehát a benzolban nem fordulhat elő és nem lehet a II. sem a benzol szerkezeti képlete.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A tárgyalt két szerkezet még a következő okokból sem lehet a benzol structurájával azonos.

A benzol, ha benne két hydrogent (OH) gyökökkel helyettesítünk, három isomer bisubstitutiós terméket ad, ami az előbbi két structurával nem magyarázható meg, mivel az I-es és II-es structurában csak két bisubstitutiós termék keletkezhetik.

Ha a benzolban egy hydrogen atomot halogennel helyettesítünk, akkor csak egy monosubstitutiós termék keletkezik, vagyis a hat H atomnak a carbon vázhoz való helyzete egyenlő; azért a benzol structurája csak olyan lehet, melyben a hydrogen atomok egyenértékűek és két hydrogen atom kicserélése esetén három isomeria képződik. A benzol képletének az előbb felemlített okokat figyelembe véve, legjobban megfelel a carbon atomoknak az az elhelyezkedése, amikor az atomok hatszögben kapcsolódnak egymással, mert itt a hydrogenek egyforma értékűek, azonkívül két gyök behelyezése esetén három isomeria keletkezhet (a, b, c).

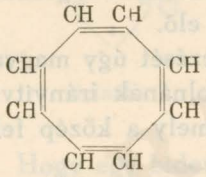


Ennél a képletnél a carbon atomok háromértékűségéről tiszta képünk van, de a negyedik értékűségét nem tudjuk hová elhelyezni. *Kekulé* feltételezi, hogy a negyedik értékűségek úgy helyeződnek el, hogy 1—2, 3—4, 5—6 carbon atomok két értékűséggel kapcsolódnak egymáshoz. Ez a kettős kapcsolódás azonban egészen más természetű, mint az olefines kettős kapcsolódás, amit a következőkből láthatunk. Ha benzol gőzöket és hydrogen gázt finom poralakú nikkelen keresztül vezetünk, akkor a benzol 6 H atomot vesz fel és hexamethylen- vagy hexahydrobenzol keletkezik. Ha ebből leválasztunk két hydrogen atomot, keletkezik a tetrahydrobenzol, amely határozott olefines telítetlen tulajdonságokkal bír, mert halogeneket vesz fel és $KMnO_4$-el szemben is reagál. Ha a tetrahydrobenzolból még két H atomot választunk le, keletkezik a dihydrobenzol, amely még telítetlenebb, mint az előbbi és két határozott kettősen kapcsolt carbon atompárt tartalmaz.

Ez a vegyület négy halogent képes felvenni. Ha már most még két H atomot választunk le a dihydrobenzolból, akkor egy

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

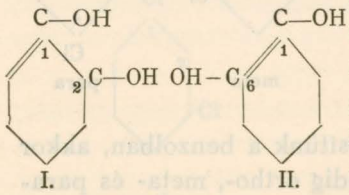
olyan telítetlen vegyületnek kellene keletkezni, mely hat halogent képes felvenni. A keletkezett vegyület azonban egyszerre elveszíti a telítetlen tulajdonságait, ennélfogva a kettős kapcsolódást a molekula belsejében előforduló változások miatt egészen másként kell felfogni, mint az olefinikus kapcsolódást; valóban a benzol a kettős kapcsolások ellenére is úgy viselkedik, mint egy telített vegyület. Ez a jelenség csak a benzolra vonatkozhatik, mert pld. a nyolc carbon atomból álló cyklooctatetraen (C_8H_8) telítetlen tulajdonságokkal bír. A *Kekulé*-féle képletet támogatja a *Thiele-jelenség* is. Ez a jelenség abból áll, hogy a kettősen kapcsolt carbon atomok felvétele mellett a következő módon alakulnak át:



cyklooctatetraen

$$\begin{matrix} CH{=}CH{-}CH{=}CH \\ 1\quad 2\quad 3\quad 4 \end{matrix} \Big| \begin{matrix} H{-}CH{-}CH{=}CH{-}CH \\ \quad 1\quad 2\quad 3\quad 4 \end{matrix}$$

mert az 1—2 és 3—4 carbon atomok között nem az egész vegyértékűség használódik fel, hanem csak egy része; a megmaradt rész a 2—3 carbon atom közötti kapcsolásra használódik fel. Ha el is fogadjuk *Kekulé* benzolképletét, ahol az 1—2, 3—4 és 5—6 carbon atomok között kettős kapcsolást tételezünk fel, még akkor sem egyforma ez a három kettős kapcsolás. Legjobb bizonyíték erre az, hogyha a benzolba $C_6H_6 + H_2 = C_6H_8$ egyenlet szerint két H atomot vezetünk, csak 0·8 cal., míg ha a C_6H_8-ba újból két H atomot vezetünk be, C_6H_{10}-t nyerünk, azonban 25 cal. hő szabadul fel. Vagyis ha a benzolt dihydrobenzollá akarjuk átalakítani, akkor a rendes H additionál felszabaduló hőnek nagy része bizonyos ellenállás leküzdésére használódik fel, míg a dihydrobenzolból a tetrahydrobenzolba való átmenetnél ezt az ellenállást leküzdeni nem kell és azért szabadul fel 25 cal. Így van ez a tetrahydrobenzol és a hexahydrobenzol átmeneténél is, amikor 27 cal. szabadul fel. A *Kekulé*-féle elméletnek egyedül az mond ellent, hogy a képlet szerint nem három, hanem négy bisubstituens kellene, hogy legyen, mivel épen a kettős kapcsolás miatt az I. és II. nem lehetnek azonosak, de a negyedik isomert eddig még előállítani nem sikerült.

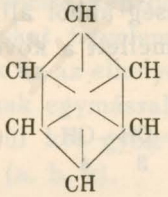


I. II.

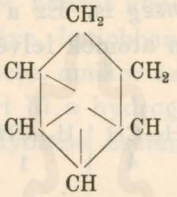
© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A *Kekulé*-féle képletnek ellentmond még az a jelenség is, hogy ha a benzolban két egymás mellett lévő carbon atomnál helyettesítjük a két hydrogent, akkor mindig ugyanazt a bisubstitutiós terméket nyerjük, pedig a képlet szerint két isomer vegyületnek kellene keletkeznie, aszerint, hogy a helyettesítést egyszerűen kapcsolt vagy kettősen kapcsolt atompároknál végezzük. Ilyen isomer azonban a benzolnál nem fordul elő.

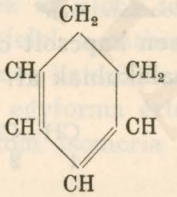
Bayer a negyedik carbonértékűség elhelyezését úgy magyarázza, mintha azok a molekula közepe felé volnának irányítva. A *Bayer*-féle képletnél a hat vegyértékűség, mely a közép felé



I.



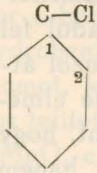
II.



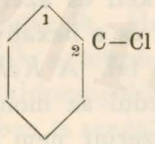
III.

mutat, egymással egyensúlyban van (I.). Ha már most a benzolból dihydrobenzolt nyerünk (II.), a képletben a belső valentiák egyensúlya felbomlik és a megmaradt négy vegyértékűség — miután nem képes ilymódon fennállani — egymással kapcsolódik, rendes kettős olefines vegyületet képezvén. Ilyen vegyület a dihydrobenzol.

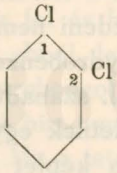
A benzol származékok isomeriája. Ha a benzolban egy hydrogen atomot más elemmel vagy csoporttal helyettesítünk, monoderivatok keletkeznek, amelyek azonosak, akármelyik hydrogent helyettesítjük is (I. és II.).



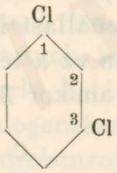
I.



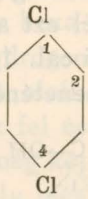
II.



ortho



meta

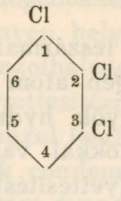


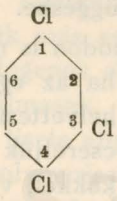
para

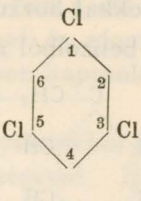
Ha azonban két halogent helyettesítünk a benzolban, akkor három isomer vegyületet kapunk és pedig ortho-, meta- és paradichlorbenzolt.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

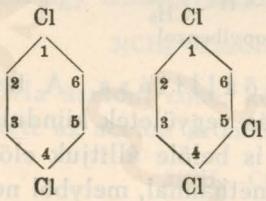
Három H atom helyettesítése esetén pedig vicinális, asymmetrikus és symmetrikus triderivatokat kapunk:


vicinális


asymmetrikus

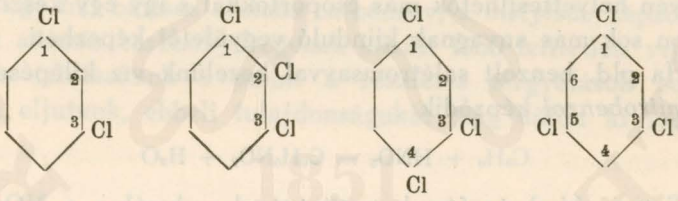

symmetrikus

Hogy egy biderivát ortho-, meta- vagy paraszerkezetű-e, a következőképen határozható meg. Behelyettesítünk még egy H atomot halogennel és akkor, ha a biderivat para, akkor belőle csak egy asymmetrikus triderivat keletkezhet:

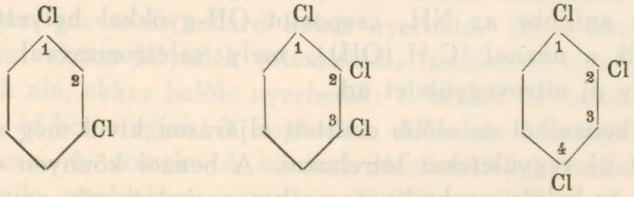


A chlor beléphet tudniillik a 3, 2, 5 és 6 carbon atomoknál és dacára ennek, mindig egy azonos asymmetrikus triderivatot kapunk.

A meta biderivat abból ismerhető meg, hogy egy harmadik behelyettesítés után egy vicinális, egy asymmetrikus és egy symmetrikus triderivatot kapunk:


meta vicinális asymmetrikus symmetrikus

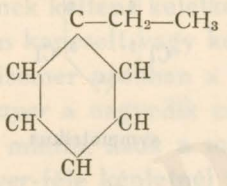
Végül egy ortho biderivatra jellemző, hogy belőle egy vicinális és egy asymmetrikus triderivat keletkezhetik:


ortho vicinális asymmetrikus

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A vicinális, symmetrikus és asymmetrikus triderivatok felismerése olymódon történik, hogy azokat ismert szerkezetű biderivatokkal hozzuk összefüggésbe.

A benzolból még olymódon is nyerhetünk leszármazottakat, ha az egyik hydrogen atom helyébe helyettesített CH_3-gyök hydrogenjeit cseréljük ki csoportokkal vagy gyökökkel, vagyis a helyettesítést a mellékláncban végezzük.



Az aethylbenzol isomer a xylollal: $C_6H_4(CH_3)_2$ s az ilyen isomeriát *kevert isomeriának* nevezzük. Ha pedig a két benzolmag egyforma, de a mellékláncban lép fel az isomeria, akkor ezt *mellékláncisomeriának* nevezzük:

$C_6H_5—CH_2—CH_2—CH_3$; $C_6H_5—CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$

normál propylbenzol — isopropylbenzol

A benzol származékok előállítása. A benzolt nemcsak elméletileg szokás az aromás vegyületek kiindulási pontjának nevezni, hanem gyakorlatilag is belőle állítjuk elő a legtöbb aromás vegyületet, ellentétben a methannal, melyből nem szokás alifás vegyületeket előállítani. A benzol salétromsavval és kénsavval könnyen ad vegyületeket, amelyekben a savgyökök könnyen helyettesíthetők más csoportokkal s így egy készítmény nagyon sok más anyagnak kiinduló vegyületét képezheti.

Ha pld. benzolt salétromsavval kezelünk víz kilépése mellett, *nitrobenzol* képződik:

$$C_6H_6 + HNO_3 = C_6H_5NO_2 + H_2O$$

Ez savakkal és fémek segítségével reducálva a NO_2-gyök átalakul NH_2-gyökké és *anilin* keletkezik, mely a festékiparban olyan nagy szereppel bír:

$$C_6H_5NO_2 + 6H = 2H_2O + C_6H_5NH_2$$

Ha anilinbe az NH_2 csoportot OH-gyökkel helyettesítjük, képződik a *phenol* $[C_6H_5(OH)]$, mely salétromsavval kezelve újra egy új nitrovegyületet ad.

A benzolból az előbb említett eljáráson kívül még másként is lehet új vegyületeket létrehozni. A benzol könnyen condensálható és belőle naphtalin és anthracen keletkezik, amelyek ismét a legkülönbözőbb vegyületeknek a kiinduló pontjait képezik.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Ha a benzolba egy H atomot halogennel helyettesítünk, az így keletkezett benzolhalogenek nagyon eltérően viselkednek az alifás halogenekkel szemben. Tudniillik CH_3Cl-ben a chlor atomot könnyen helyettesíthetjük más csoportokkal és atomokkal, míg a benzolhalogenban a halogenek olyan erősen kapcsolódnak, hogy helyettesítésre nem alkalmasak.

A benzol leszármazottak tiszta aliphás vegyületekből is képződhetnek condensatio és polymerisatio segítségével. Ha pld. acetylengázt gyengén izzított vascsöveken vezetünk keresztül, az benzollá alakul át:

$$3(H—C{\equiv}C—H) = C_6H_6$$

Az acetylensorba tartozó többi szénhydrogen híg kénsav hatására szintén könnyen polymerisálódik. Így pld. a methylacetylenből egy trimethylbenzol keletkezik:

$$3(CH_3—C{\equiv}CH) = C_6H_3(CH_3)_3 \quad \text{trimethylbenzol.}$$

Ha acetont conc. kénsavval destillálunk, akkor vízkilépés mellett az aceton aromás vegyületté condensalódik:

$$3(CH_3—CO—CH_3) = 3H_2O + C_9H_{12}$$

Aromás származékok előállíthatók még oxydatio segítségével is. Így, ha a faszenet KNO_3 vagy $KMnO_4$ segítségével oxydáljuk, egy hat bázisos aromás carbonsav, a *melytsav* képződik.

Az aromás carbonhydrogenek között több telítetlen vegyülettel is találkozunk s amint a részletes tárgyalások során ezekhez eljutunk, ebbeli tulajdonságukat még külön ki fogjuk emelni.

BENZOL SZÉNHYDROGENEK.

Az aromás carbonhydrogenek a kőszénkátrányban fordulnak elő nagyobb mennyiségben. A kőszénkátrány a kőszén száraz lepárlásánál keletkezik, amely műveletnél kátrányon kívül világító gáz, gázvíz és szilárd koksz nyerhető. Ha a kátrányt, amely mint olajos folyadék jelentkezik, fractionáló destillationak vetjük alá, akkor belőle nyerhetők: 1. benzol és homologjai, 2. phenol és homologjai, 3. naphtalin, 4. nehéz kátrányolajok, 5. anthracen, 6. szurok. A kátrány fractionálása vasedényekben történik, amelyekben egyszerre 25.000 kg kátrány dolgozható fel.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A 180 C°-ig átmenő fractió adja a könnyű olajokat. Ezek: benzol-, toluol- és xylolból állanak, de phenol és naphtalin is található bennük. A könnyű olajt különböző fractiókra osztják.

A 100 C°-ig átmenő fractio 80—85% benzolt tartalmaz,

a 100—120 C° között átmenő rész toluolt tartalmaz,

a 120—150 és 140—180 C° között fractionáló rész adja a solventnaphtát (I. és II.), míg

a 160—200 C° között átmenő rész a nehéz benzolt adja.

A 180—250 C° között átdestillált fractiót nevezzük közép (carbol) olajnak; ez tartalmazza a carbolsavat és a legtöbb naphtalint, amely lehüléssel leválik és eltávolítható.

250—300 C° között megy át a nehéz olaj, amely 1·04 fajsúlyú és amely methylnaphtalinokat, xylenolokat, chinolin bázisokat, azután paraffin carbonhydrogeneket, carbazolt és indolt tartalmaz.

300—350 C° (400 C°) között távozik végre az anthracenolaj, amely anthracent, phenantrent, fluorent, acridint és carbazolt tartalmaz. Ezt az olajat talpfák telítésére alkalmazzák.

A kazánban visszamarad a szurok.

Az egyes fractiókból az aromás szénhydrogenek kiválaszthatók. A barna szenek száraz lepárlásánál barnaszénkátrány keletkezik, amely a kőszénkátránytól nagyban különbözik. Túlnyomórészt a methan sorozat folyékony és szilárd carbonhydrogenjeiből áll; azután van benne telítetlen alifás és aromás carbonhydrogen, phenolszerű kreosot, sok kénvegyület, de kevés nitrogentartalmú anyag. Fractionálással nyersolajat és paraffint nyerünk belőle. Ha a kőszenet 450—500 C°-nál lepárolják, nyerik az alacsony hőmérsékletnél előálló kátrányt (urteer). Ebben a kátrányban alig van aromás carbonhydrogen, de különösen hiányzik az anthracen és a naphtalin. Sok benne a magas molekulájú phenol. A belőle képződött könnyű olajok benzineket és naphteneket tartalmaznak.

Synthetikus úton az egyes aromás carbonhydrogenek a következőképen állíthatók elő:

Fittig-féle eljárás. Ha alkylbenzolokat fémes natriummal hozunk össze, a natrium leköti a két halogent és az aromás gyökök felszabadult értékűségei egymással kapcsolódnak:

$$2(C_6H_5Br) + Na_2 = 2NaBr + C_6H_5—C_6H_5 \quad \text{(diphenil)}$$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A *Fittig*-féle eljárást felhasználhatjuk még arra is, hogy alifás és aromás vegyületekből vegyesen állítsunk elő aromás carbonhydrogeneket:

$$C_2H_5Br + C_6H_5Br + Na_2 = 2NaBr + C_6H_5—C_2H_5 \text{ (aethylenbenzol)}$$

Ennél a reactionál mint oldószert benzolt használunk és minél magasabb az alkylhalogen, annál könnyebben egyesül az alkylgyök a benzolgyökkel. A *Fittig*-féle reactio akkor is alkalmazható, ha a benzol mellékláncába alkylgyököket akarunk bevezetni:

$$C_6H_5CH_2Cl + CH_3Cl + Na_2 = 2NaCl + C_6H_5CH_2—CH_3$$
$$C_6H_5CH_2Cl + CH_3CH_2Cl + Na_2 = 2NaCl + C_6H_5CH_2—CH_2—CH_3$$
propylbenzol

Aromás carbonhydrogenek előállíthatók a *Friedel Kraft*-féle eljárással is. Ha egy aromás carbonhydrogent $AlCl_3$, $ZnCl_2$, vagy $FeCl_3$ jelenlétében egy alifás vagy aromás alkyllal hevítünk, úgy egy új aromás carbonhydrogen keletkezik:

$$C_6H_6 + CH_3Cl = HCl + C_6H_5—CH_3 \text{ (methylbenzol)}$$
$$C_6H_6 + C_6H_5Cl = HCl + C_6H_5—C_6H_5 \text{ (diphenyl)}$$

Azonban a reactio alkalmával több alkylgyök lép be a benzol molekulájába és a keletkezett magasabb származékok fractionálással távolíthatók el.

Aromás carbonhydrogenek keletkeznek, ha aromás savak Ca sóit $Ca(OH)_2$ jelenlétében destilláljuk:

$$(C_6H_5COO)_2\,Ca + Ca(OH)_2 = 2C_6H_6 + 2CaCO_3$$

Alkoholok és aromás carbonhydrogenek $ZnCl_2$, vagy concentrált kénsav segítségével aromás carbonhydrogeneket képeznek:

$$C_6H_6 + CH_3(OH) = H_2O + C_6H_5CH_3$$

Aromás ketonok vagy aldehydek zinkamalgam és sósav segítségével aromás carbonhydrogeneket adnak:

$$C_6H_5—COH + 2H_2 = H_2O + C_6H_5CH_3$$

A zsírsavas carbonhydrogenek az aromás carbonhydrogenektől leginkább úgy választhatók el, ha concentrált kénsavval melegítjük őket, miáltal aromás sulfosavak keletkeznek, amelyek vízben könnyen oldódnak és a paraffinektől, amelyek vízben oldhatatlanok, könnyen elválaszthatók.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A benzol (C_6H_6) közönséges hőmérsékletnél színtelen, mozgékony, erősen fénytörő folyadék, amely erősen kormozó lánggal ég és 0 C°-nál kristályos anyaggá alakul át. Ha a benzolt 0 C°-nál megfagyasztjuk, úgy a toluoltól elválik, mert ez még —4 C°-nál is folyadék. A gyárilag készült benzolban található mindig kevés thiophen (C_4H_4S) is, amelyet kénsavval és formalinnal távolítanak el belőle. A benzol vízben nem oldódik, de alkoholban és aetherben igen; nagyon jól oldja a gyantákat, a zsírokat és az olajokat. A feloldásnál a feloldott anyagok sokszor molekulakomplexumokat alkotnak, miáltal pld. a molekulasúly meghatározásánál nagyobb eredményeket kapnak. Nagyobb mennyiségben belélekzett benzol fejfájást, szédülést és fülzúgást okoz, amely narkosisszerű bénulásokba fokozódhat. A hatás nagyrészt haemolitikus.

Alacsonyabb rendű állatokkal szemben a benzol erős méreg. Gyárakban nagyobb mennyiségű benzol vigyázatlan kezelésénél már súlyosabb mérgezések is előfordultak.

Faraday fedezte fel. A kőszénkátrányban 2·5% benzol fordul elő. A könnyű olajból állítják elő, amelyet a naphtalin kiválása miatt alacsony hőmérsékletnél hagynak állni. A naphtalin kiválása után az olajat 5%-os kénsavval keverik, miáltal két réteg keletkezik. A felső világos olajos réteg és az alsó barna réteg, amely bázisokból és kénsavból áll. Az alsó réteg lebocsátása után a felső olajos rétegből a kénsavat vízzel kimossák és az olajat kevés NaOH-al kezelik. A NaOH lebocsátása után a visszamaradt NaOH-ot kimossák és az ilymódon kapott könnyű olaj csak benzolt és toluolt tartalmaz, amelyek fractionálással választhatók el egymástól.

A benzol azonban még a kőszén lepárlásánál keletkezett gázokból is előállítható olymódon, hogy ezeket nehéz kátrányolajokon vezetik keresztül, amelyek a benzolt és a toluolt feloldják. A feloldott benzolt és toluolt a nehéz olajokból fractionálással távolítják el, mivel a benzol már 80·5 C°-nál forr és magas forrpontú olajoktól könnyen elválasztható. A benzol és xylol elválasztása úgy történik, hogy a destilláló készülékre egy visszafolyó hűtőt erősítenek, hogy a xylol lehüljön és visszacsepegjen a destilláló edénybe. Az ilymódon tisztított benzol még mindig tartalmaz xylolt, de a festékiparban így is használják.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Chemiailag tiszta benzol benzoesav és CaO destillátiójával készül:

$$C_6H_5COOH + CaO = CaCO_3 + C_6H_6$$

Toluol ($C_6H_5CH_3$). A kőszénkátrányban, a tolu balzsam (Myroxylon balsamum var. geminum) és a Pinus maritima balzsamában, továbbá a Calamus draco gyümölcs gyantájában fordul elő. Megtalálható a rangooni, borneoi és californiai petroleumban is. Erősen fénytörő folyadék, amely hasonlít a benzolra, 111 C°-nál forr és könnyen oxydálható benzoesavvá. Festő és robbanó anyagok fontos nyersanyaga.

Xylol [$C_6H_4(CH_3)_2$]. Három isomer alakban ismeretes. Az orto- 141, a meta- 139, a paraxylol pedig 136 C° körül forr és ezért fractionálással nagyon nehezen választhatók el, de sulfosavak segítségével könnyen elválaszthatók. Mind a három könnyen oldódik alkoholban. Mind a három xylol a petroleumban fordul elő.

Aethylbenzol ($C_6H_5—C_2H_5$). Ez a vegyület a *Fittig*-féle synthezis segítségével állítható elő úgy, hogy egy lombikban aetherben megtisztított natrium szeletekre brombenzolt és aethylbromid keveréket öntünk:

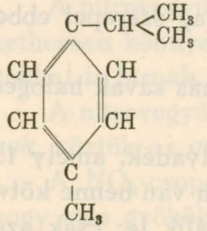
$$C_6H_5Br + C_2H_5Br + Na_2 = C_6H_5—C_2H_5 + 2NaBr$$

és a keletkezett aethylbenzolról az aethert ledestilláljuk. A tisztított aethylbenzol színtelen, erősen fénytörő folyadék, amely 136 C°-nál forr. $K_2Cr_2O_7$ és higított kénsav hatása alatt benzoesavat ad:

$$C_6H_5—(CH_3CH_2) + 6O = C_6H_5COOH + CO_2 + 2H_2O$$

Trimethylbenzol [$C_6H_3(CH_3)_3$]. Három isomer alakban ismeretes: mint mesitylen (1, 2, 3), mint pseudocumol (1, 2, 4) és mint hemellithol (1, 2, 3). A *mesitylen* kellemes szagú folyadék, amely 163 C°-nál forr. A mesitylen és pseudocumol a petroleumban fordul elő.

Cymol. Kellemes szagú folyadék, mely 175—176 C° között forr. Előfordul a következő ismertebb növények aetherikus olajában: Cuminum cyminum (kömény), Cicuta virosa, Thymus vulgaris (kakukfű), Thymus serpyllum, Thymus capitatus, Satureja hortensis, Satureja thymbra. Továbbá előfordul az Eucalyptus globulus aetherikus olajában, végül az Abies alba illó olajaiban, amelyekből a sulfitcellulose gyártásánál állítják elő.



© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

BENZOLHALOGEN VEGYÜLETEK.

Ha a benzolt halogenekkel hozzuk össze, akkor fény hatása alatt benzolhalogenek keletkeznek.

Melléklánc esetén a halogen vagy a benzolgyökbe, vagy a melléklláncba léphet be. Alacsony hőmérsékletnél és sötétben végezve a műveletet, a halogenek a benzolgyökbe lépnek be, míg 0 C°-nál, fény hatása alatt a halogen mindig a melléklláncba lép be. Ha pld. toluolban a benzolgyökbe akarjuk a halogent behozni, akkor hidegben dolgozunk halogennel, jód, vas és kén jelenléte mellett, vagy ha forró toluollal dolgozunk, akkor $FeCl_3$-t vagy $AlCl_3$-t kell mint katalyzatort használni. Ha pedig azt akarjuk, hogy a toluol melléklláncába lépjen a halogen, akkor forró toluolba vezethetünk chlorgázt, de katalyzatorok használata nélkül. Jódra jellemző, hogy csak jódsav vagy füstölgő kénsav hatása alatt lép be a benzolgyökbe.

A benzolhalogenek előállíthatók a *Sandmayer*-féle reactióval aromás aminokból. Ha anilint conc. kénsavval kezelünk, anilinsulfát keletkezik, melyhez erős hűtés mellett $NaNO_2$-t csepegtetünk, amikoris egy diazo vegyület keletkezik:

$$C_6H_5NH_2\,H_2SO_4 + NaNO_2 + H_2SO_4 =$$
$$= NaHSO_4 + C_6H_5{-}N = N{-}HSO_4 + 2H_2O$$
diazobenzolsulfat

Ha a keletkezett diazobenzolsulfatot cuprobromid oldatba csurgatjuk, a következő reactio áll be:

$$C_6H_5{-}N = N{-}HSO_4 + CuBr_2 = CuSO_4 + HBr + C_6H_5{-}N = N{-}Br$$
diazobromid

Sandmayer észlelte először, hogy a diazobromid cuprobromid jelenlétében melegítés által nem vesz fel vizet és nem alakul át phenollá, hanem az (—N=N—) csoportot választja le és brombenzolt képez:

$$C_6H_5{-}N = N{-}Br = C_6H_5Br + N_2$$

A cupro só valószínűleg mint contact anyag szerepel ebben a reactioban.

A benzolhalogenek előállíthatók még aromás savak halogenszármazékaiból, ha azokat CaO-al hevítjük.

Monochlorbenzol (C_6H_5Cl). Színtelen folyadék, amely 132 C°-nál forr. Jellemző reá, hogy a Cl oly erősen van benne kötve, hogy alkaliákkal vagy KCN-el hevítve nem válik le; csak azon esetben választhatjuk le, ha a monochlorbenzolt fémes Na, Mg- vagy Na-amalgammal kezeljük.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Monobrombenzol (C_6H_5Br). Színtelen, nehéz szagú, aromás folyadék, amely 150—152 C°-nál forr. Natrium fém hatása alatt diphenylt képez:

$$2(C_6H_5Br) + 2Na = 2NaBr + C_6H_5—C_6H_5$$

A jodbenzol (C_6H_5J) 188 C°-nál forró folyadék, amely könnyen felvesz 2 Cl atomot és $C_6H_5JCl_2$-vé alakul át. Ez alkaliával jodozobenzolt ad (C_6H_5JO), amely robbanékony vegyület.

Benzylchlorid ($C_6H_5CH_2Cl$). Szúrós szagú folyadék, amely 179 C°-nál forr. Előállítható, ha forró toluolba Cl-gázt vezetnek. A benzylchlorid, mivel a halogen a mellékláncban van, úgy viselkedik, mint egy paraffin vegyület és benne a Cl könnyen kicserélhető más gyökökkel.

A benzolhalogeneknél felemlítendő, hogy azok a vegyületek, amelyeknél a halogen a benzolgyűrűben foglal helyet, kellemes, aromás szagúak, míg azok, amelyeknél a halogen a mellékláncban fordul elő, kellemetlen szagúak, a nyálkahártyát izgatják.

NITROSZÁRMAZÉKOK.

Ha a benzolban egy H atomot az NO_2 csoporttal helyettesítjük, képződik egy aromás nitroszármazék: a *nitrobenzol*. A nitrálást úgy végezhetjük, hogy benzolt füstölgő salétromsavba adagolunk:

$$C_6H_6 + HNO_3 = H_2O + C_6H_5NO_2 \quad \text{(nitrobenzol)}$$

Ha toluolt concentrált salétromsavval nitrálunk, akkor az NO_2 csoport mindig a benzolgyűrűbe lép be és nem az oldalláncba ($C_6H_4<^{CH_3}_{NO_2}$. Ha azt akarjuk, hogy a NO_2 az oldalláncba lépjen be, úgy ezt csak úgy érhetjük el, ha toluolt és concentrált HNO_3-t bombacsőben, erős nyomás alatt hevítünk.

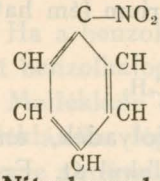
A nitrovegyületek kissé sárgás folyadékok, amelyek alkoholaetherben könnyen oldódnak; egyesek erős robbanó tulajdonságokkal is bírnak.

A nitrovegyületek reductiójával keletkeznek az *aromás aminok*, köztük az *anilin*, amely a festékipar alapját képezi.

A NO_2-csoport a benzolgyökhöz erősen kapcsolódik úgy, hogy más gyökökkel nem cserélhető ki. Az aromás nitrovegyületeknél a H atomok nem cserélhetők fel Na-fémmel, mint az alifás nitrovegyületeknél, mivel itt az NO_2-gyök a carbon atomhoz

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

tertiaer módra van kapcsolva és a carbon atomhoz szabad H atom nem kapcsolódik.



Ezért viselkednek az aromás nitrovegyületek úgy, mint a tertier alifás nitrovegyületek, amelyek natriummal szintén nem adnak reactiót.

Nitrobenzol ($C_6H_5NO_2$) (mirabanolaj). Mérges, sárgás, olajos folyadék, amely a keserűmandulára emlékeztető szaggal bír. 211 C°-nál forr.

Ha benzolt füstölgő salétromsavba adagolunk és a keletkezett anyagot vízbe öntjük, a vízből egy olajos, sárga folyadék válik ki: ez a nitrobenzol. Mivel a nitrobenzol keletkezésénél víz is képződik, amely a salétromsav erejét gyengíti, azért a nitrálást olymódon végzik, hogy concentrált H_2SO_4-t is adnak a nitráláshoz, hogy ez a keletkezett vizet folfogja.

Ipari jelentősége nagy, mert belőle készítik az *anilint*. A nitrobenzolból ugyanis, ha savanyú oldatban reducáljuk, anilin keletkezik. Lúgos oldatban reducálva, szintén anilin képződik mint végtermék, de közbeeső termék gyanánt olyan vegyületek is keletkeznek, amelyekben a nitrobenzol maradványai egymással reactióba lépnek:

$C_6H_5NO_2$	C_6H_5N	C_6H_5N	C_6H_5NH	$C_6H_5NH_2$
$C_6H_5NO_2$	C_6H_5N C	C_6H_5N	C_6H_5NH	$C_6H_5NH_2$
nitrobenzol	azoxybenzol	azobenzol	hydrazobenzol	anilin

Ha a nitrobenzolt semleges oldatban Al- vagy Mg-amalgammal reducáljuk, akkor mint végtermék szintén anilin keletkezik, de a közbeeső termékek ismét mások:

$C_6H_5NO_2$	$C_6H_5—NO$	$C_6H_5NH—OH$	$C_6H_5NH_2$
nitrobenzol	nitrazobenzol	phenylhydroxylamin	anilin

Ha a benzolt füstölgő salétromsavval nitráljuk, a *dinitrobenzolok* keletkeznek [$C_6H_4(NO)_2$].

Nitrotoluol ($CH_3—C_6H_4—NO_2$). Ortho, meta és para alakban ismeretes. A toluol nitrálásánál ortho- és paranitrotoluol keletkezik; metatoluol csak nyomokban lép fel. Ez azért van, mert a toluolban a CH_3-gyök közömbös gyök és mivel NO_2 savanyú gyök, a nitrálás ortho és para helyzetben történik. Ha azonban a benzolban már egy NO_2 foglal helyet, akkor, mivel az NO_2 savanyú gyök, az új savanyú gyök meta helyzetben lép be és azért nitrobenzol további nitrálásánál metadinitrobenzol ke-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

letkezik és csak nyomokban ortho- és paradinitrobenzol. Ha benzoesavat nitrálunk, akkor szintén meta állásba lép be a NO_2. A paranitrotoluol szilárd és lehűtéssel a meta és ortho modificatiótól elválaszthatjuk.

Ha a toluolban a 2, 4, 6 carbon atomoknál lévő hydrogeneket NO_2-gyökökkel helyettesítjük a *trinitrotoluolt*:

$$^{2}, ^{4}, ^{6} [(NO_3)_3—C_6H_2—CH_3^1]$$

kapjuk. Ez a vegyület erős initiál gyújtással hatalmas brisantiával robban; a robbanó technikában *trotyl* név alatt ismerik.

Dinitrobenzol $[C_6H_4(NO_2)_2]$. Szintén három isomer alakban fordul elő. Mind a három szilárd test.

Phenylnitromethan $(C_6H_5—CH_2—NO_2)$. Előállítható, ha a toluolt híg HNO_3-al bombacsőben nyomás mellett hevítjük. Előállítható benzylchloridból $AgNO_2$ segítségével is:

$$C_6H_5CH_2Cl + AgNO_2 = AgCl + C_6H_5CH_2NO_2$$

Ebben a vegyületben, mivel benne a NO_2 csoport olyan carbon atomhoz kapcsolódik, amely még H atomokat is tartalmaz, a CH_2-gyök hydrogenje Na-fémmel kicserélhető, ha aethylalkoholátot használunk a reactióhoz:

$$C_6H_5CH_2NO_2 + C_2H_5ONa = C_6H_5CHNaNO_2 + C_2H_5(OH)$$

Ha a keletkezett natriumsót vízben oldjuk és savval felszabadítjuk, akkor a keletkezett phenylnitromethan nem azonos azzal a phenylnitromethannal, amelyből kiindultunk, mert a kiindulási phenylnitromethan folyadék, amely $FeCl_3$-al nem reagál, míg a nitriumsóból kapott vegyület szilárd kristályos test, amely $FeCl_3$-al színreactiót ad. A szilárd alak könnyen átalakul megint folyékony alakká. A szilárd alak az *aci alak*, 84 C°-nál olvad és gyenge sav, sói vezetik a villamos áramot és a szerkezete: $C_6H_5CH=N—O—OH$. Ez a modificatio azonban lassan átalakul megint $C_6H_5CH_2—NO_2$-be. Az ilyen vegyületeket, amelyek tehát fémekkel reagálva „aci" alakká alakulnak át, pseudosavaknak nevezték el. A rendes savaktól abban különböznek, hogy benzolban oldva, nagyon nehezen vesznek fel ammoniát, míg a valódi savak azonnal felveszik az ammoniát és oldhatatlan sókat alkotnak.

Nitrozobenzol (C_6H_5NO). Előállítható nitroxylbromidból és higanydiphenylből:

$$Br—O—N=N—O—Br + Hg(C_6H_5)_2 = HgBr_2 + 2C_6H_5—N=O$$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Előállítható azonkívül úgy is, hogy ha a nitrobenzolt neutrális oldatban villanyárammal reducáljuk. Ekkor mint első termék phenyldihydroxylamin keletkezik, mely egy molekula víz elvesztése után nitrozobenzolt ad:

$$C_6H_5NO_2 \rightarrow C_6H_5{-}N{-}OH_2 = C_6H_5NO$$

Ez szilárd állapotban színtelen, ömlesztett állapotban zöldes színű test, amely 68 C°-nál olvad. Phenylhidroxylaminnal vízkilépés mellett azoxybenzolt ad:

$$C_6H_5NHOH + C_6H_5NO = C_6H_5N{-}N{-}C_6H_5 + H_2O$$

azoxybenzol

AROMÁS AMINOK.

Az aromás aminok keletkezését vagy úgy képzeljük, hogy az ammoniákban a hydrogen atomokat phenylgyökökkel helyettesítjük, vagy pedig a benzolban a H atomokat amin (NH_2) gyökökkel cseréljük ki. Az első helyettesítési módnál *primaer, secundaer* és *tertiaer* aminokat kapunk, míg a második helyettesítési módnál *mono, di* és *tri* aromás aminokhoz jutunk. Az anilin ($C_6H_5NH_2$) tehát egy primaer, de egyúttal egy monamin is.

A primaer monaminok előállíthatók:

Nitrovegyületek reductiója által:

$$C_6H_5NO_2 + 3H_2 = 2H_2O + C_6H_5NH_2$$

Phenolokból és chlorzinkammoniából, ha őket 300 C°-ra hevítjük:

$$C_6H_5OH + (NH_3) = C_6H_5NH_2 + H_2O$$

A *primaer monaminok* gyengébb bázisok, mint az alifás primaer aminok és erős savakkal sókat alkotnak, amelyek azonban savanyúan reagálnak. A NH_2-csoport a benzol többi hydrogenjére befolyással van, mert ezek a H atomok most könnyebben cserélhetők fel halogenekkel. A primaer monaminok salétromos savval diazovegyületeket adnak:

$$C_6H_5NH_2HCl + HNO_2 = 2H_2O + C_6H_5N{=}N{-}Cl$$

A secundaer aminok előállíthatók monaminokból, ha őket sósavas sóival hevítjük:

$$C_6H_5NH_2 + C_6H_5NH_2HCl = NH_4Cl + (C_6H_5)_2NH$$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Lehetnek tiszta aromások és kevert aromás aminok: (C_6H_5—NH—C_6H_5), vagy (C_6H_5—NH—CH_3).

A secundaer monoaminok savakkal sókat képeznek, így pld. salétromos savval nitrosaminok keletkeznek:

$$(C_6H_5)_2{=}NH + HNO_2 = (C_6H_5)_2{=}N{-}N{=}O + H_2O$$
nitrosamin

A kevert secundaer monoaminok és a tiszta aromás secundaer aminok között az a különbség, hogy az elsők bázikus tulajdonságúak, a tiszta aromások pedig nem.

A tertiaer aromás monoaminok savakkal már nem alkotnak sókat, de salétromos savval nitrozovegyületeket adnak:

$$(C_6H_5)_3N + HNO_2 = H_2O + (C_6H_5)_2{=}N{-}C_6H_4{-}N{=}O$$
nitrosovegyület

A tertiaer aromás monoaminok szintén lehetnek tiszta aromásak, de kevertek is.

Anilin ($C_6H_5NH_2$). Színtelen vagy kissé sárgás, olajos, mérges folyadék, amely különös szaggal bír, vízben kevéssé, aetherben és alkoholban azonban könnyen oldódik. A levegőn megbarnul, elgyantásodik; kormozó lánggal ég. Az anilin fajsúlya 0 C°-nál 1·036. Forrpontja 184 C°-nál van. Erős bázis, amely savakkal jól kristályosodó sókat ad ($C_6H_5NH_2HCl$).

Nitrobenzol reductiójánál keletkezik. Ha egy lombikba 25 gr $C_6H_5NO_2$-ot és 45 gr finom óndarabokat teszünk és ebbe 5 gr conc. HCl-t, azután jó hűtés mellett többször adunk hozzája HCl-t és az egészet vízfürdőn melegítjük, 75 gr vízben oldott NaOH-t adván hozzá, akkor vízgőz segítségével az anilint ledestillálhatjuk.

A nitrobenzol reductiója még Al-amalgam segítségével is elvégezhető, mégpedig közömbös oldatban.

Anilint nagyban úgy állítunk elő, hogy a nitrobenzolt vasforgáccsal és sósavval reducáljuk, azután az oldatot lúgossá teszszük és az anilint vízgőzzel ledestilláljuk:

$$C_6H_5NO_2 + 3Fe + 6HCl = C_6H_5NH_2 + 2H_2O + 3FeCl_2$$

Az anilin még olyképen is előállítható, hogy nitrobenzolt villanyáram segítségével reducálunk. Anilin képződik még indigó destillatiójánál is; a kőszénkátrányban 1% mennyiségben fordul elő.

Az anilin sói a faanyagot erősen sárgára festik. Ha anilint vagy sóját conc. H_2SO_4-al megnedvesítjük és egy pár csöpp

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

$K_2Cr_2O_7$-ot adunk hozzá, akkor először vörös, azután pedig erős kék színű reactio keletkezik. Az anilin vizes oldata chlorméssel bibor ibolya színt ad.

Az anilin formalaldehyddel egy condensatiós terméket ad, amely 40 C°-nál olvad.

Az anilin a kátrányfestékek alapanyaga; belőle készítik a lázellenes szereket, az *antipyrint* és az *antifibrint*.

Methylanilin ($C_6H_5NH—CH_3$). Könnyebb a víznél és olyan szagú, mint az anilin.

Előállítható, ha először anilinból és ecetsavból acetanilidet képeznek:

$$C_6H_5NH_2 + CH_3COOH = C_6H_5NH—CH_3CO + H_2O$$

Ha a keletkezett acetanilidben egy H atomot Na-fémmel helyettesítenek, akkor ebből a vegyületből methyljodiddal methylanilin keletkezik:

$$\begin{matrix} C_6H_5N—CH_3CO \\ | \\ Na \end{matrix} + CH_3J = NaJ + C_6H_5NCH_3—CH_3CO$$

Dimethylanilin [$C_6H_5—N=(CH_3)_2$]. Ez a vegyület kevert tertier aromás amin. Erős szagú folyadék, amely lehűtve megszilárdul. Jellemző reája, hogy a $N(CH_3)_2$-csoporttal szemben lévő para-H atom mozgékony és könnyen kicserélhető.

Előállítható, ha sósavas anilint aethylalkohollal melegítünk:

$$C_6H_5NH_2HCl + CH_3CH_2OH = CH_3Cl + CH_3OH + C_6H_5NH_2$$
$$C_6H_5NH_2 + 2(CH_3Cl) = 2HCl + C_6H_5—N=(CH_3)_2$$

Nagyban úgy állítják elő, hogy anilint, methylalkoholt sósav vagy kénsav jelenlétében 8—10 órán keresztül 180—200 C°-ra hevítenek 30 athmosfera nyomás alkalmazása mellett:

$$C_6H_5NH_2 + 2(CH_3OH) = C_6H_5N(CH_3)_2 + 2H_2O$$

Az egész eljárást külön autoclavokban végzik.

Ebből a vegyületből a triphenylmethan festékek keletkeznek és azért van ennek a vegyületnek nagy fontossága a festészet terén.

Acetanilid ($C_6H_5NH—CH_3CO$) (antifebrin). Fehér kristályokat alkot, amelyek vízben, alkoholban könnyen oldódnak. Antineuralgicum és antipyreticum. Ez a vegyület akkor keletkezik, ha az anilin NH_2 csoportjának egyik H atomját a CH_3CO-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

csoporttal helyettesítjük. Mesterségesen úgy állítják elő, hogy lúgos oldatú anilinbe jégecetet, vagy ecetsavanhydridet vezetnek:

$$C_6H_5NH_2 + CH_3COOH = H_2O + C_6H_5NH—CH_3CO$$

Ha az acetanilidben az NH-gyökben a hydrogent ($O—C_2H_5$)-el helyettesítjük, nyerjük a phenacetint ($CH_3CO\text{-}C_6H_5\text{-}N\text{-}O\text{-}C_2H_5$), amely szintén antipyreticum és antirheumaticum.

Diphenylamin. Ez egy secundaer aromás amin. Színtelen, kellemes szagú lemezeket alkot. Conc. H_2SO_4-ben oldva salétromos savval roppant érzékeny kék színű reactiót ad. Gyenge bázis, amely vízben nagyon kevéssé, de aetherben és alkoholban könnyen oldódik.

Előállítható, ha sósavas anilint anilinnel hevítünk:

$$C_6H_5NH_2HCl + C_6H_5NH_2 = NH_4Cl + C_6H_5—NH—C_6H_5$$

Ha a két phenylgyökben 6 H atomot NO_2-gyökkel helyettesítünk, nyerjük a hexanitrodiphenylamint $[C_6H_2(NO_2)_3—NH—C_6H_2—(NO_2)_3]$, amely erős savtulajdonságokkal bír és sókat alkot. Ammonia sója adja az aurantia festéket:

$$C_6H_2(NO_2)_3—N\,.\,NH_4—C_6H_2—(NO_2)_3$$

Ha a diphenylaminba a két phenylgyökben három hydrogen atomot NO_2-gyökökkel helyettesítjük, nyerjük a hexanitrodiphenylamint $[(NO_2)_3—C_6H_2—NH—C_6H_2(NO_2)_3]$, amely sárga, igen mérges kristályokat alkot, amelyek rendkívül robbanékonyak. A robbanó technikában „hexyl" név alatt ismerik és torpedók töltésére alkalmazzák. A hexyl brisantiája még a pikrinsavénál és trotylénál is nagyobb.

Toluidin ($CH_3—C_6H_4—NH_2$). Az anilin homologjai közé tartozó vegyület. Ortho, para és meta alakban fordul elő. Az ortho- és paravegyület a megfelelő nitrovegyületből készül reductio segítségével:

$$CH_3—C_6H_4—NO_2 + 3Fe + 6HCl = 3FeCl_2 + 2H_2O + CH_3—C_6H_4—NH_2$$

A metatoluidin a paramodificatioból állítható elő.

Az orthotoluidin folyadék, amely 201 C°-nál forr; a paratoluidin szilárd test, amely 45 C°-nál olvad és 198 C°-nál forr. A metatoluidin folyadék, amely 199 C°-nál forr.

Benzilamin ($C_6H_5CH_2NH_2$). Ez a vegyület határozott amintulajdonságokkal bír, erős bázis, amely nem ad diazovegyületeket. Színtelen folyadék, amely 183 C°-nál forr. A keletkezése úgy is elképzelhető, mintha a methylaminba egy H atomot phenylgyökkel helyettesítettünk volna.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

NITROBENZOL LÚGOS REDUCÁLÁSA ÁLTAL KELETKEZETT VEGYÜLETEK.

A nitrobenzol reducálása alkalmával lúgos oldatban vegyületek keletkeznek, amelyekben nitrobenzolgyökök kapcsolódnak. Ilyenek az azoxybenzol, az azobenzol és a hydrazobenzol.

Azoxybenzol ($C_6H_5N{-}N{-}C_6H_5$, O). Világossárga, tűalakú, 36 C°-nál olvadó kristályokat alkot, amelyek aetherben és alkoholban könnyen oldódnak. Reducálva könnyen átalakul azobenzollá, conc. H_2SO_4 hatása alatt intramolekuláris változást szenved és oxyazobenzollá [$C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4(OH)$] alakul át.

Előállítható nitrobenzolból, ha ezt CH_3ONa-oldatba adagoljuk.

A methylalkoholat kész állapotban nem nagyon hatásos, de keletkezési stádiumában a nitrobenzolt reducálja. A reducálás elvégezhető még natriumamalgammal is. Az azoxybenzol előállítható még anilinből, ha ezt alkoholos oldatban $KMnO_4$-el oxydáljuk.

Azobenzol ($C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_5$). Az azobenzol nagy vörös színű kristályokat alkot, amelyek 68 C°-nál olvadnak és 296 C°-nál forrnak, bomlás nélkül destillálnak és eléggé állandóak. Az azobenzolra jellemző, hogy hydrogen vagy Na-amalgam hatása alatt hydrazobenzolt ad:

$$C_6H_5N{=}N{-}C_6H_5 + H_2 = C_6H_5NH{-}NHC_6H_5$$

Előállítható azoxybenzolból, ha azt száraz, durva vasreszelékkel destilláljuk. Úgy a vasnak, mint az azoxybenzolnak teljesen vízmentesnek kell lennie, mivel könnyen explosio következhet be:

$$\begin{matrix} C_6H_5N \\ | \\ C_6H_5N \end{matrix}\!\!>O + Fe = FeO + C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_5$$

Előállítható nitrobenzolból, ha azt kálilúgos stannooldattal reducáljuk:

$$\begin{matrix} C_6H_5NO_2 \\ C_6H_5NO_2 \end{matrix} + 4Sn(OK)_2 = 4OSn(OK)_2 + C_6H_5N{=}N{-}C_6H_5$$

Ha a nitrobenzolt lúgos oldatban villanyáram segítségével

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

reducáljuk, akkor először hydrazobenzol képződik, amely nitrobenzollal azoxybenzolt és azobenzolt ad:

$$\underset{\text{hydrazobenzol}}{3C_6H_5NH—NHC_6H_5} + 2C_6H_5NO_2 = 3C_6H_5—N=N—\underset{\text{azobenzol}}{C_6H_5}$$

$$+ \underset{\text{azoxybenzol}}{C_6H_5—N(\rightarrow O)—N—C_6H_5} + 3H_2O$$

Hydrazobenzol ($C_6H_5NH—NHC_6H_5$). Színtelen lemezekben kristályosodik, amelyek 126 C°-nál olvadnak, alkoholban, aetherben és ligroinban könnyen, vízben azonban nagyon nehezen oldódnak. Nem állandó vegyület és hevítve azobenzolra és anilinre bomlik:

$$2C_6H_5NH—NHC_6H_5 = C_6H_5N=N—C_6H_5 + 2C_6H_5NH_2$$

Ha hydrazobenzolt conc. savakkal kezelünk, intramolekuláris változás áll be; a két phenylgyökből két H atom átlép a N atomhoz, a két phenylgyök pedig egymással kapcsolódik, miáltal a *benzidin*, egy diphenyl leszármazott keletkezik:

$$C_6H_5—NH—NH—C_6H_5 = NH_2C_6H_4—C_6H_4NH_2$$

Ennél a reactionál azonban a N atomok még más három elhelyezkedést nyerhetnek.

Előállítható azobenzolból, ha azt zinkporral és alkálifémhydroxyddal reducáljuk:

$$C_6H_5—N=N—C_6H_5 + 2NaOH = C_6H_5—NH—NH—C_6H_5 + Zn(ONa)_2$$

DIAZOVEGYÜLETEK.

Míg az elsődleges alifás aminok salétromos savval alkoholt adnak:

$$CH_3NH_2 + HNO_2 = CH_3OH + N_2 + H_2O$$

addig az aromás aminok salétromsavval felfogható közbenső termékeket adnak. Ezek a diazovegyületek:

$$C_6H_5NH_2HCl + OH—N=O = \underset{\text{diazochlorid}}{C_6H_5N=N—Cl} + 2H_2O$$

Gries, aki a diazovegyületeket felfedezte, szerkezetüket úgy magyarázta, hogy két háromértékű N atom kapcsolódik egymással kétértékűséggel, a szabad kétértékűséghez pedig gyökök vagy atomok kapcsolódnak. A diazovegyületek kiindulási pontjául a diazobenzolt ($C_6H_5—N=N—OH$) vette, amelyből a leszármazottak úgy keletkeznek, hogy az OH-gyököt helyettesítjük más gyökkel.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Hantsch-nak azonban feltűnt, hogy a diazobenzol egyszer mint sav, máskor mint bázis szerepel és az utóbbi esetben a diazovegyületekben egy ötértékű N atomot tételez fel és azért az ilyen sókat *diazonium sóknak* $\left(\begin{matrix} C_6H_5N—Cl \\ \| \\ N \end{matrix}\right)$, míg a $(C_6H_5—N=N—Cl)$ szerkezeti vegyületeket *diazo sóknak* nevezte el. Ezeknek a vegyületeknek szerkezetéről később bővebben szólunk.

Az anilin sóknak salétromos savval való kezelését *diazotálás*nak nevezik. A diazotálás vagy úgy végezhető, hogy salétromos savat vezetünk be jéghűtés mellett, vagy pedig úgy, hogy egy molekula anilinre három molekula egybázisú savat és egy molekula $NaNO_2$-t adunk. Elméletileg a reactio a következő:

$$C_6H_5NH_2 + 2HCl + NaNO_2 = \underset{\text{diazochlorid}}{C_6H_5—N=N—Cl} + NaCl + H_2O$$

Az anilint először savban oldjuk, jéggel erősen hűtjük és $NaNO_2$ vizes oldatát vékony sugárban engedjük rája. A hűtésre nagy gond fordítandó. Mihelyt az oldatban szabad HNO_2 mutatkozik, az annak a jele, hogy az összes anilin diazotálódott. Mivel a diazoniumnitrat $\left(\begin{matrix} C_6H_5—N—NO_3 \\ \| \\ N \end{matrix}\right)$ és chlorid $\left(\begin{matrix} C_6H_5—N—Cl \\ \| \\ N \end{matrix}\right)$ nagyon robbanékony és száraz állapotban felrobban, azért velük mindig vizes oldatban kell dolgozni. A diazoniumsulfát $\left(\begin{matrix} C_6H_5N—HSO_4 \\ \| \\ N \end{matrix}\right)$ azonban már egészen veszélytelen. A diazonium sók alkoholban keveset, aetherben pedig egyáltalában nem oldódnak és azért vizes oldatokból aetherrel, alkohollal leválaszthatók.

A diazonium sók a synthetikus eljárásokban fontos szerepet játszanak, mert belőlük nitrogen leválás mellett új vegyületek keletkezhetnek, de olyan reactiókat is adhatnak, amelyekben a N_2-csoport megmarad.

Nézzünk most már egynéhány olyan reactiót, ahol a N_2-csoport leválik:

Diazonium sók vízzel melegítve N-fejlődés mellett phenolokat adnak:

$$\underset{\| \\ N}{C_6H_5N—HSO_4} + H_2O = \underset{\text{phenol}}{C_6H_5OH} + N_2 + H_2SO_4$$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Ennél a reactionál azonban diphenylhydroxyd is keletkezik, mert a phenol és a még fel nem bomlott diazoniumsó egymással reagál:

$$C_6H_5N{=}NHSO_4 + C_6H_5(OH) = H_2SO_4 + N_2 + \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4OH \end{matrix}$$

A diazonium sók alkohollal főzve aromás carbonhydrogeneket adnak:

$$C_6H_5{-}N{=}N{-}Cl + C_2H_5OH = C_6H_6 + N_2 + CH_3{-}COH + H_2O$$

A diazonium sóknál az azo csoport még úgy is helyettesíthető, ha őket lúgos oldatban stannochloriddal reducáljuk:

$$C_6H_5{-}N{=}N{-}Cl + H_2 = C_6H_6 + N_2 + HCl$$

Diazonium sók aromás savakat adhatnak:

$$C_6H_5{-}N{=}N{-}Cl + KCN = KCl + N_2 + C_6H_5CN$$

$$C_6H_5CN + 2H_2O = NH_3 + \underset{\text{benzoesav}}{C_6H_5COOH}$$

A diazonium sókban a N_2 csoportot phenylgyökkel cserélhetjük ki, ha $AlCl_3$-t használunk katalyzatornak:

$$C_6H_5{-}N{=}NHSO_4 + C_6H_6 + AlCl_3 = C_6H_5{-}C_6H_5 + H_2SO_4 + N_2$$

A *Sandmayer*-féle reactionál diazonium sókból benzolhalogenek keletkeznek:

$$C_6H_5{-}N{=}NHSO_4 + 2CuBr = \underset{\text{diazoniumbromid}}{C_6H_5{-}N{=}N{-}Br} + CuSO_4 + HBr$$

A diazoniumbromid cuprobromid katalytikai hatása alatt elveszíti a N_2 csoportot és brombenzollá alakul át:

$$C_6H_5{-}N{=}N{-}Br = C_6H_5Br + N_2$$

A diazonium sók olyan reactiókat is adhatnak, amelyeknél a N_2 csoport megmarad és csak a savgyök helyett lépnek be más csoportok:

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

$$C_6H_5—N(=N)—Cl + C_6H_5NH_2 = C_6H_5N=N—NH—C_6H_5 + HCl$$

diazoaminobenzol

A diazoaminobenzol anilinsóval melegítve intramolekuláris változáson megy át és aminoazobenzollá alakul át:

$$C_6H_5N=N—NH—C_6H_5 + C_6H_5NH_2HCl =$$
$$= C_6H_5NH_2HCl + C_6H_5N = N—C_6H_4NH_2$$

aminoazobenzol

Ilymódon diazonium sókból azobenzolt kaptunk, amelynél egy H atom az NH-gyökkel van helyettesítve. Ha phenolt vagy phenolsulfosavat alkáli jelenlétében diazoniumsóra engedjük hatni, akkor egy oxyazovegyületet kapunk. Ez utóbbi nem egyéb, mint egy azobenzol, amelyben az egyik H atom OH-gyökkel van helyettesítve:

$$C_6H_5—N(=N)—Cl + C_6H_5OH = C_6H_5—N=N—C_6H_4OH + HCl$$

Az aminoazo és oxyazo vegyületek alkotják az *azo festékeket.*

A diazovegyületek szerkezete.

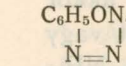
Mivel a diazobenzol vizes oldata savakkal sókat ad, lúgokkal szemben pedig úgy viselkedik, mintha maga sav volna, *Hantsch* a diazovegyületeket *diazonium-* és *diazo*-vegyületekre osztotta. A diazonium sóknál, amelyek diazobenzolból és lúgból, vagy pedig diazoniumsóból és lúgból keletkeznek két, egyenként háromértékű N atomot kell feltételezni. Mivel valószínűtlen, hogy a diazobenzol vizes oldatban egyidejűleg erősen lúgos és savas természetű lehessen, azért *Hantsch* feltételezi, hogy ez a vegyület vizes oldatban kétféle alakban fordul elő, még pedig mint: $C_6H_5—N(=N)—OH$ és mint: $C_6H_5—N=N—OH$. Az utóbbi adja lúgokkal a diazo sókat. *Hantsch* rájött arra, hogy a háromértékű N-et tartalmazó diazovegyületek két isomer alakban fordulnak elő. Tudniillik, ha diazoniumchloridra NaOH-ot engedünk hatni, akkor, ha a hatás csak rövid ideig tart, $C_6H_5—N=N—ONa$ keletkezik:

$$C_6H_5—N(=N)—Cl + 2NaOH = C_6H_5—N=N—ONa + NaCl + H_2O$$

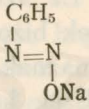
egyenlet szerint.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A C_6H_5—N=N—ONa phenolokkal reagál és azofestékeket ad. Ha azonban a NaOH hatása hosszabb ideig tart, akkor a keletkezett C_6H_5—N=N—ONa már phenollal szemben vagy egyáltalában nem, vagy csak gyengén reagál. Ez a két diazosó tehát nem lehet azonos. *Hantsch* a két isomer vegyületet *syndiazo* és *antidiazo* vegyületnek nevezte el. A syn alaknak szerkezete:

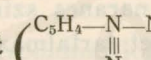


, az antidiazoé pedig:



A syn alak labilis, nem állandó és átalakul stabil antidiazo alakká. A syn vegyületben a két N értékűsége nincs egy síkban és azért megvan bennük a hajlandóság, hogy külső behatás alatt anti vegyületté alakuljanak át, ahol a N-értékűségek, amelyek egymással kapcsolódnak, már egy síkba kerülnek. A syn vegyületek, amelyekben a N atomokhoz kapcsolt gyökök egymáshoz képest viszonylagosan közelebb vannak, reactiókat is adhatnak, sőt a syn vegyületeknél belső anhydridek is előfordulnak, amelyek az anti vegyületeknél hiányoznak.

Diazonium sók.

A diazoniumnitrat  csak vizes állapotban ismeretes, megszárítva azonnal explodál. Vizes oldatból alkohol-aetherkeverékkel hosszú, vékony tűk alakjában csapható ki.

A diazoniumchlorid már nem olyan robbanékony.

A diazoniumsulfat már szárazon is előállítható és egész veszélytelen.

Azo festékek.

Ha a diazobenzolban egyik phenylgyök H atomját az NH- vagy OH-gyökkel helyettesítjük, az *aminoazobenzolt* (C_6H_5—N=N—$C_6H_4NH_2$), vagy pedig az *oxyazobenzolt* (C_6H_5—N=N—C_6H_4OH) nyerjük. Ez a két vegyület az azofestékek alapvegyülete. Mind a két vegyület a chromophor N csoportot tartalmazza. A chromophor gyökök közé tartozik a CO-gyök is. Állitólag a chromophor gyökök idézik elő a színt. Ha a chromophor gyökök aromás radikálokba lépnek be, akkor jönne létre a chromogen csoport. Ilyen csoport pld. a

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

$C_6H_5—N=N—C_6H_5$. A chromogeneket tartalmazó vegyületek azonban még nem festékek, dacára, hogy színesek. Hogy egy színes vegyület festék lehessen, festő tulajdonságokkal kell hogy bírjon, azaz bizonyos fokú affinitást kell hogy tanusítson az állati vagy növényi származású rostokkal szemben úgy, hogy a vegyületbe mártott rost megszínesedjék és az oldatból a festő anyagot magába szívja. Ez azonban igen sokszor csak akkor lehetséges, ha a vegyületek bizonyos *auxochrom* gyököket vagy sóképző gyököket tartalmaznak. Auxochrom gyökök az NH_2, OH, HSO_3 és COOH. Ezek közül az NH_2 és OH gyökök a vegyületeknek lúgos, a HSO_3 és COOH gyökök pedig savas tulajdonságot kölcsönöznek, miáltal a rosttal, amely egyszer mint sav, máskor mint lúg viselkedik, sókat alkotnak, amelyek szilárdan lerakódnak a rostszálra és azokat onnan dörzsöléssel vagy mosással eltávolítani nem lehet, vagyis a festék a mosásnak ellenáll.

Ma tudjuk már, hogy a festékek színe szoros összefüggésben van a festék szerkezetével. Ha az azobenzolban csak egy NH_2, OH vagy savképző gyök foglal helyet, úgy sárga festék keletkezik, több gyök bevezetése esetén a szín már narancssárga és fokozatosabban sötétebb lesz. Ha alkyl és phenyl gyököket hozunk be, akkor a festék a narancs színből egészen ibolyába megy át. Csak benzol gyököket tartalmazó festékek narancs és barna színűek, ha azonban naphtalíngyök van a festékben, akkor vörös-kék-ibolya színű festékek keletkeznek. A festék színére még a chromophor gyökök száma is befolyással van.

Az azofestékek legnagyobb része csak a selyemszálat és a gyapjut festik közvetlenül, a gyapotot azonban nem tudják megfesteni. Ilyenkor a szálat olyan vegyületekkel kell kezelni, amelyek úgy a szállal, mint a festékkel vegyülnek. Ezek a vegyületek a *pácok*, mint pld. az aluminiumacetat, ferri sók, cinnvegyületek és tannin. A pácfestés úgy történik, hogy a gyapotszövetet forró pácba helyezzük, amikor is a pác a szállal egyesül, vagy pedig hydrolyzist szenved, mint az Al-acetat, amely mint $Al(OH)_3$ rakódik le a gyapotszálakra. Ha az ilyenmódon kezelt szöveteket a festékbe mártjuk, akkor a festék a páccal vegyületet képez és megfogódzik a szálon. Az azofestékek között a kongóvörös közvetlenül festi a gyapotot. Az azofestékek aminoazo és oxyazo festékekre oszlanak.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Aminoazo festékek.

Az aminoazo vegyületek akkor keletkeznek, ha a diazonium sókat aromás aminokkal condensáljuk:

$$C_6H_5-\underset{\underset{N}{|||}}{N}-Cl + C_6H_5NH_2 = C_6H_5-N=N-C_6H_4NH_2 + HCl$$

A condensatiót úgy végezzük, hogy a diazonium só vizes oldatába anilint vezetünk, a keletkezett aminoazobenzolt NaCl-al kicsapjuk. Aminoazo festékek még olymódon is keletkezhetnek, ha diazo-amino vegyületeket kevés anilinnel kezelünk.

Aminoazobenzol (anilin sárga) ($C_6H_5-N=N-C_6H_4NH_2$). Az aminoazobenzol sárga tűket ad, amelyek vízben oldhatatlanok, alkoholban azonban könnyen oldódnak. Ez a festék savakkal szemben igen érzékeny.

Előállítható, ha egy molekula sósavas anilint öt molekula anilinben feloldunk és 40 C^0 mellett $NaNO_2$-t és erős HCl-t adunk hozzá, amikor is sósavas aminoazobenzol keletkezik, amely mint anilin sárga ismeretes:

$$C_6H_5-NH_2HCl + NaNO_2 + 2HCl = C_6H_5-\underset{\underset{N}{|||}}{N}-Cl + NaCl + 2H_2O$$

A keletkezett diazoniumchlorid anilinnel reactióba lép:

$$C_6H_5-\underset{\underset{N}{|||}}{N}-Cl + C_6H_5NH_2 = HCl + C_6H_5N=N-NH-C_6H_5$$

A keletkezett diazoniumbenzol a jelenlévő sósavas anilintől átalakul aminoazobenzollá, amely sósavval anilinsárgát alkot.

Diaminoazobenzol ($C_6H_5-N=N-C_6H_3<^{NH_2}_{NH_2}$). Ez a vegyület a chrysoidin festék alapanyagát adja. Sárga oktaedereket alkot.

Előállítható diazoniumchloridból és phenylendiaminból [$C_6H_4(NH_2)_2$], amikor a diazonium só halogenje a paraállásban lévő H-el egyesül és a benzolgyök ezáltal paraállásban kapcsolódik az azocsoporthoz:

$$C_6H_5-N-Cl + H\left\langle\begin{matrix} H \quad H \\ \\ CH_2 \quad H \end{matrix}\right\rangle NH_2 = HCl + C_6H_5-N=N-C_6H_3(NH_2)_2$$

A diaminoazobenzol sósavval sót képez és ez

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

a chryzoidin $[C_6H_5—N=N—C_6H_3(NH_2HCl)_2]$, amely a gyapjut és a selymet közvetlenül megfesti. Tanninnal kezelt gyapotot vörösbarnára festi.

Aminoazosulfosavak.

Ha aminoazobenzolban a H atomokat HSO_3 csoporttal helyettesítjük, megkapjuk a sulfosavakat $(C_6H_4<^{HSO_3}_{N=N—C_6H_4NH_2})$ Ezek azért fontosak, mert alkáli sóik vízben oldódnak és a belőlük származó festékek is könnyebben oldódnak, mint azok, amelyekben a HSO_3-gyök hiányzik.

Helianthin $[C_6H_5HSO_3—N=N—C_6H_4—N(CH_3)_2]$. Ha aminoazobenzolban az amingyök két H atomját methylgyökökkel helyettesítjük és a keletkezett dimethylaminoazobenzolt füstölgő kénsavval kezeljük, képződik a helianthin:

$$C_6H_5—N=N—C_6H_4—N(CH_3)_2 + H_2SO_4 = C_6H_4<^{HSO_3}_{N=N—C_6H_4N(CH_3)_2} + H_2O$$

A methylorange, amely a titrimetriában mint indicator használatos, a helianthin Na sója. Ez az indicator aranyfényű, vörös lemezeket alkot, amelyek meleg vízben könnyen oldódnak, vizes oldata sárga, de savas közegben megvörösödik.

Előállítható sulfanilsavból és dimethylanilinből. A sulfanilsavat diazotálják Na_2CO_3 jelenlétében, $NaNO_2$ és HCl segítségével:

$$C_6H_4NH_2HSO_3 + Na_2CO_3 = C_6H_5NH_2 + Na_2SO_4 + CO_2$$

$$C_6H_5NH_2 + NaNO_2 + 2HCl = C_6H_5—\underset{\underset{N}{|||}}{N}—Cl + NaCl$$

$$C_6H_5—\underset{\underset{N}{|||}}{N}—Cl + C_6H_5—N(CH_3)_2 = C_6H_5—N=N—C_6H_4—N=(CH_3)_2 + HCl$$

A keletkezett dimethylaminoazobenzol az oldatban kénsav hatása alatt sulfosavvá alakúl át, mely natronlúggal közömbösítve methyloranget ad:

$$C_6H_4HSO_3—N=N—C_6H_4—N(CH_3)_2 + NaOH =$$

$$= H_2O + C_6H_4NaSO_3—N=N—C_6H_4—N(CH_3)_2$$

methylorange

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Oxyazo festékek.

Ha azobenzolban a phenylgyök egyik H atomját OH gyökkel helyettesítjük, keletkezik az *oxyazobenzol* (lásd alább), mely egy sereg festéknek kiindulópontját képezi. Az oxyazo festékek előállíthatók, ha diazoniumchlorid jégben hűtött oldatát lúgos phenol oldatba öntjük és a keletkezett festéket NaCl segítségével kicsapjuk.

Oxyazobenzol ($C_6H_5—N=N—C_6H_4[OH]$). Téglavörös kristályokat képez. p. sulfosav a

a resorcin-sárga ($C_6H_4HSO_3—N=N—C_6H_3[OH]_2$),

a tropeolin ($C_6H_4—NaSO_3—N=N—C_6H_3[OH]_2$) pedig ennek a Na sója.

HYDRAZIN SZÁRMAZÉKOK.

A phenylhydrazin ($C_6H_5NH—NH_2$). Ha hydrazinban $NH_2—NH_2$ egyik atomot a phenylgyökkel helyettesítjük képződik a phenylhydrazin. Színtelen, olajos folyadék, mely anilinre emlékeztető szaggal bír. Lehűtve monoklin kristályokat alkot, melyek 20 C°-nál olvadnak és megolvádva 244 C°-nál forrnak. Savakkal jól kristályosodó sókat alkot. Alkoholban, aetherben oldódik, reducálva anilint és ammoniát ad. Aldehydekkel *hydrazonokat*, cukrokkal *osazonokat* alkot. A levegőn oxydálódik és megbarnul. Erősen reducálja a Fehling oldatot. Acetecetéterrel phenylmethylpirazolont képez

$$CH_3COCH_2CO—O—C_2H_5 + C_6H_5—NH—NH_2 =$$
$$= C_2H_5OH + H_2O + CH_3—C(=N—N(C_6H_5))—CH_2—CO$$

phenylmethylpyrazolon

melyből methyljodid hatása alatt az *antipyrin* — egy láz ellenes szer — képződik.

A phenylhydrazin benzoylchloriddal hydrazidot alkot:

$$C_6H_5COCl + C_6H_5—NH—NH_2 = C_6H_5—CO—NH—NH—C_6H_5 + HCl$$

benzoylchlorid — hydrazid

A phenylhydrazin úgy állítható elő, ha a diazoniumchloridot $SnCl_2$ és HCl-el kezeljük

$$C_6H_5—N(=N)—Cl + 2SnCl_2 + 4HCl = 2SnCl_4 + C_6H_5—NH—NH_2HCl$$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

és a keletkezett sósavas sóból NaOH segítségével a phenylhydrazint felszabadítjuk.

E. Fischer szerint a *phenylhydrazint* szintén diazonium sóból állítják elő, mégpedig közömbös Na_2SO_3 segítségével, mikor először diazobenzolsulfosavas natrium keletkezik

$$C_6H_5—\underset{\underset{N}{|||}}{N}—Cl + Na_2SO_3 = C_6H_5—N = N—NaSO_3 + NaCl$$

melyből ecetsav és cinkpor segítségével phenylhydrazinsulfosavasnatrium képződik

$$C_6H_5—N = N—NaSO_3 + H_2 = C_6H_5—NH—NH—NaSO_3$$

A keletkező vegyület sósavval hevítve elveszti a sulfogyököt és sósavas phenylhydrazin keletkezik belőle

$$C_6H_5—NH—NH—NaSO_3 + HCl + H_2O = C_6H_5—NH—NH_2—HCl + NaHSO_4$$

A sósavas hydrazinből a lúggal a phenylhydrazin felszabadítható.

A methylphenylhydrazin ($C_6H_5—N<^{NH_2}_{CH_3}$) jellemző reagens a ketozékra, mert velük azonnal osazonokat alkot, míg aldohexosekkal hosszabb idő után reagál.

Phenylhydroxylamin ($C_6H_5—N<^{H}_{OH}$) Ez a vegyület hosszú tűket ad, melyek 81 C°-nál olvadnak; vízben eléggé oldódnak és a levegőn változást nem szenvednek.

A phenylhydroxylamin vagy α modificatioban ($NH_2—O—C_6H_5$) vagy pedig β alakban ($C_6H_5—N<^{H}_{OH}$) ismeretes. Savakkal szemben bázis módjára viselkedik; melegítve intramolekuláris változáson megy keresztül

$$C_6H_5N<^{H}_{OH} \rightarrow C_6H_4<^{NH_2}_{OH}$$

amidophenol

és *amidophenol* keletkezik belőle.

A phenylhydroxylamin előáll, ha nitrobenzolt cink segítségével közömbös oldatban reducáljuk. A reductiót azért végezzük közömbös oldatban, mert lúgos vagy savanyú oldatban elbomlik, vagy pedig tovább reducálódik anilinné

$$C_6H_5—NO_2 + 2Zn + H_2O = C_6H_5—NHOH + 2ZnO$$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

AROMÁS SULFOSAVAK.

Aromás carbonhydrogeneket conc. kénsavval kezelve, víz kilépés mellett aromás sulfosavak keletkeznek

$$C_6H_6 + H_2SO_4 = C_6H_5HSO_3 + H_2O$$

benzolsulfosav

Ha a conc. kénsav hosszabb ideig működik, akkor több HSO_3 gyök lép be a vegyületbe.

Benzolmonosulfosav ($C_6H_5HSO_3$). Ennél a savnál egy öt értékű kén közvetlenül kapcsolódik a benzolgyökhöz.

A benzolmonosulfosav a levegőn szétfolyó kristályokat alkot. Lúgokkal és savakkal főzve nem változik, nyomás alatt azonban már vízgőz hatása alatt alkotó részeire bomlik.

$$C_6H_5—HSO_3 + H_2O = C_6H_6 + H_2SO_4$$

Nagyon reactióképes sav, belőle egy és két vegyértékű phenolok állíthatók elő

$$C_6H_4(NaSO_3)_2 + 2NaOH = 2Na_2SO_3 + C_6H_4(OH)_2$$

A benzolmonosulfosavat KCN-el destillálva aromás cyanidek keletkeznek:

$$C_6H_5KSO_3 + KCN = K_2SO_3 + C_6H_5CN$$

Ha benzolsulfosavat PCl_5-el kezeljük, akkor benzolsulfochlorid keletkezik

$$C_6H_5SO_2—OH + PCl_5 = C_6H_5SO_2—Cl + POCl_3 + NaCl$$

Ez egy sűrű színtelen olaj, mely 0 C°-nál megszilárdúl. Ammoniával kezelve sulfamid keletkezik belőle

$$C_6H_5——SO_2—Cl + NH_3 = C_6H_5SO_2—NH_2 + HCl$$

sulfamid

amely 152—156 C° között olvadó kristályokat alkot.

Előállítható, ha kellő hűtés mellett füstölgő kénsavba benzolt adagolunk és az egészet tömény konyhasó oldatba öntjük, mikor is benzolmonosulfosavas Na válik ki. A levállott kristályok leszűrése után ezeket vízben feloldjuk és anorganikus savval felszabadítjuk a sulfosavat, mely aetherrel kivonható. A füstölgő kénsav keverékből a monosulfosav még Ba sók segítségével távolítható el, mikor is $BaSO_4$ és vízben könnyen oldódó Ba sulfosav keletkezik. A benzolba a HSO_3 gyököt még olyan módon vihetjük be, ha azt chlorsulfosavval kezeljük

$$C_6H_5 + OH—SO_2—Cl = HCl + C_6H_5H—SO_3$$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

AROMÁS ARZENVEGYÜLETEK.

Anilin arzénsavval $C_6H_5—NH_2—H_3AsO_4$-et ad, amely hevítve vizet veszít, aminophenylarsinsavat ($NH_2—C_6H_4—AsO_3H_2$) képezvén. Ha ebbe egy H atomot Na atommal helyettesítünk, képződik a *Robert Koch* által felfedezett

atoxyl ($NH_2—C_6H_4—AsO_3HNa$). Ez fehér por, mely magasabb hőmérséklettel szemben nagyon érzékeny, vízben könnyen oldódik. Ez a szer különösen álomkór kezelésénél bizonyult hasznosnak, azonban a szemideget nagyon támadja. Ha az atoxyl amingyökében az egyik H atomot acetylgyökkel helyettesítjük, keletkezik az

arsacetin ($C_6H_4<^{NH—CH_3CO}_{AsOHNa}$) mely szintén az álomkór gyógyításánál használatos, de a szemet nem bántja.

Az arsenobenzol ($C_6H_5—As = As—C_6H_5$) leszármazottja a 3,3' Diamino 4.4' dioxyarsenobenzolchlorhydrat

a salvarsan

$$^{HClNH_2}_{OH}>C_6H_3—As = As—C_6H_3<^{OH}_{NH_2HCl}$$

amelyet mint sárga port vacuumban tartanak, vízben lassan, alkoholban kevéssé, aetherben pedig egyáltalán nem oldódik. Az a tulajdonsága, hogy a vérben a Spirocheta pallidát pusztítja és a luesnek, a visszaeső láznak (Febris recurrens), továbbá a tropikus Framboesia nevű betegségnek kiváló gyógyszere. Salvarsanból és formalaldehydsulfoxysavas natriumból készül

a neosalvarsan, amely vízben könnyen oldódik. Nem olyan hatásos, mint a salvarsan.

A *Tryparsamid*-ban az arsen 5 vegyértékű. Az afrikai alvóbetegségnél spezifikus a hatása.

Az aromás arsenvegyületek között a világháború gázharcaiban igen nagy szerepet játszott

a diphenylarsínchlorid ($AsCl=[C_6H_5]_2$) és

a diphenylarsíncyanid ($[C_6H_5]_2=As—CN$). Az előbbi képezte a *német kékkeresztes Clark* gázanyagot, az utóbbi a *Clark II.* gázanyagot. A dyphenylarsinchlorid normális hőmérsékletnél színtelen, kristályos vegyületet képez, amely 44—45 C°-nál forr. Phosgenben, chlorpikrinben és a legtöbb szerves oldószerben oldódik.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Ha legfinomabb por alakjában van a levegőben, azután gőzalakban kimondhatatlanúl izgatja az orrot, a garatot, a bronchiákat és ha 1 m^3 levegőben 1 mg van belőle, már elbírhatatlan fájdalmakat idéz elő. Ezt az anyagot gránátban lőtték ki, mikor a gránát szétrobbanásával olyan hő fejlődött ki, amely elpárologtatta az anyagot, a lehülésnél pedig legfinomabb por alakjában condenzálódott. A leghatásosabb német harcigázok közé tartozott, miután a katonát a gázálarc ledobására kényszeríti.

A diphenylarsincyanid (Clarck II.) még hatásosabb, mint az előbbi és rendkívül erősen izgatja az orrot, a garatot és azután kibirhatatlan fül, fog és álkapocs fájdalmakat idéz elő. A rendes gázálarcok nem sokat segítettek ellene és csak külön vatta- vagy papirszürő alkalmazásával sikerült a hatását gyengíteni.

PHENOLOK ÉS SZÁRMAZÉKAIK.

Ha benzolban egy H atomot OH gyökkel helyettesítünk egyértékű phenol keletkezik, (C_6H_5OH); több OH gyök kilépésénél pedig a többértékű phenolok keletkeznek. Ezek a vegyületek savas és alkoholos tulajdonságokkal bírnak anélkül, hogy azért savak vagy alkoholok lennének, mert oxydálva nem adnak aldehydeket, sem savakat, de azért aetherszerű vegyületeket alkothatnak ($C_6H_5—O—CH_3$). A lúgokkal szemben úgy viselkednek mint a savak, mert velük sókat adnak

$$C_6H_5OH + NaOH = C_6H_5ONa + H_2O$$

mely sók analogok az aliphás alkoholokkal A phenolok savas természete erősödik, ha pl. NO_2-t vagy halogeneket hozunk beléje. Így a pikrinsav $C_6H_2{<}^{OH}_{(NO_2)_3}$ határozott sav tulajdonságú. A phenolok salétromsav hatás alatt nem oxydálódnak, hanem nitrophenolokat alkotnak.

$$C_6H_5OH + HNO_3 = H_2O + C_6H_4{<}^{OH}_{NO_2}$$

Az egyértékű phenolokra jellemző, hogy fertőtlenítők, a többértékűekre pedig, hogy erős reducáló szerek. A phenolokra jellemző még, hogy ecetsavanhydriddel, acetylchloriddal és benzolchloriddal egyszerű aethereket alkotnak.

$$C_6H_5OH + C_6H_5COCl = HCl + C_6H_5—O—C_6H_5$$

A növényvilágban szabadon vagy aetherszerű kapcsolásban, azután cukrokkal glycosida kapcsolásban fordulnak elő, mely utóbbiak a sejtnedvben oldva lépnek fel.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Egyértékű phenolok és származékaik.

Carbolsav (C_6H_5OH). A tiszta carbolsav hosszú, szintelen, különös szagú tűket alkot, melyek a levegőn megbarnulnak és és szétfolynak; vízben nagyon nehezen oldódnak (1 : 15). A carbolsav aetherben és alkoholban könnyen oldódik ,erős fertőtlenítő szer, mely azonban erős protoplazma méreg. A phenolban levő OH-gyök a benzol-gyök többi H atomjaira avval e befolyással bír, hogy ezek könnyen kicserélhetők NO_2-vel és halogennel

A kőszénkátrányban és annak származékában a könnyű és közép olajban fordúl elő. Ezt a kétféle olajat NaOH-al kezelik, miáltal C_6H_5ONa keletkezik, míg a carbonhydrogenek nem reagálnak NaOH-dal. A natronlúgos réteget elválasztják és kénsavval kezelik, miáltal a phenol felszabadúl és desztillálással eltávolítható. Ezzel az eljárással a közép olajból 4% phenol választható le.

A phenol megtalálható azonkívül a csontkátrányban és a Pinus silvestris fiatal hajtásaiban és tobozaiban, azután nyomokban a vizeletben. Fehérjék rothadásánál is keletkezik.

Synthetikus úton a phenol a következőképen állítható elő:

Diazonium sók vízzel való főzésével:

$$C_6H_5—\underset{\underset{N}{|||}}{N}—HSO_4 + H_2O = C_6H_5OH + H_2SO_4 + N_2$$

Benzolsulfosav és szilárd KOH olvasztásával

$$C_6H_5HSO_3 + KOH = C_6H_5OH + KHSO_3$$

A phenol kimutatható azáltal, hogy vízes oldatban brómvízzel fehér csapadékot ad, mely tribromphenolból áll, azonkívül $FeCl_3$-al ibolya színt, sósavas fenyőforgáccsal pedig zöldes kék színt ad. A phenol cinkkel hevítve benzolt képez:

$$C_6H_5OH + Zn = C_6H_6 + ZnO$$

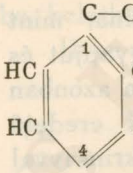
egyenlet szerint. A phenolt *Lister* 1867-ben hozta használatba és ezzel a modern sebészet alapjait rakta le. Ma a phenolt a sebészetben más szerek egészen kiszorították.

Kresol ($C_6H_4<\overset{OH}{CH_3}$) Három isomer alakban ismeretes. A három kresol egymástól való elválasztása nagyon nehéz. Az ortho kresol 30 C°-nál, a para 37 C°-nál, olvad, míg a meta kresol

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

olajos karbolsavra emlékeztető folyadék. Könnyen oxydálhatók, aetherben, alkoholban könnyen oldódnak, vízben azonban nem. A kresolok kitünő fertőtlenítő szerek, de nem olyan mérgesek mint a carbolsav. A kresolokból készül a közismert *lysol*. Mind a három előfordúl a kőszén, bükk és lúcfenyő kátrányában. A para kresol mindezeken felül fehérje rothadásnál is keletkezik és szabadon a jázmin virágolajában és az Acacia borneoiana olajában is előfordul.

Thymol. Színtelen kristályokat alkot, melyek 51 C°-nál olvadnak és 232 C°-nál forrnak. Kiváló fertőtlenítő szer, a legtöbb fogvíz belőle készül. Erősebb fertőtlenítő mint a carbolsav.



Előfordul a következő növények aetherikus olajában. Monarda punctata, M. dydima, Satureja thymbra, Thymus vulgaris, T. serpillum, T. capitatus, Mentha canadensis, Origanum floribundum stb.

A thymian olajból úgy állítható elő, hogy azt conc. NaOH-val kezelik és azután sósavval felszabadítják.

Nitro-phenolok.

A phenol salétromsavval sokkal könnyebben reagál, mint a benzol és könnyen képez nitro-phenolt ($C_6H_4<^{OH}_{NO_2}$) Ez a vegyület ortho-, meta- és para modificatioban fordúl elő. A nitralásnál csak ortho- és para modificatio keletkezik, mivel az OH gyök lúgos, a belépő NO_2 csoport pedig savas jellegű. Ez a két isomer vegyület egymástól vízgőz destillatioval választható el. Az ortho alak sárga prizmákat, a para alak pedig színtelen lemezeket képez. A meta modificatio a meta nitranilin diazotálásával állítható elő

$$mC_6H_4<^{NH_2HCl}_{NO_2} + HNO_2 = 2H_2O + C_6H_4<^{N\equiv Cl}_{NO_2}N$$

sósavas m. nitranilin

Ha a keletkezett diazonium sóit híg savakkal főzzük, akkor az azo csoport kicserélődik OH gyökkel.

$$C_6H_4<^{N\equiv Cl}_{NO_2}N + H_2O = HCl + N_2 + mC_6H_4<^{OH}_{NO_2}$$

Trinitrophenol (pikrinsav) $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$. Sárga, keserű
2, 4, 6

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

ízű kristályokat képez, melyek bomlás nélkül 122·5 C°-nál olvadnak. Alkohol-aetherben könnyen oldódik, vízben azonban csak kevéssé. Erős savas tulajdonságokkal bír, jól kristályosodó sókat (pikratokat) alkot, melyek ütésre explodálnak, különösen az ammonium és kálium pikrat erős robbanó szer.

Maga a pikrinsav meggyújtva kormozó lánggal ég el, vigyázva még sublimalható és csak hirtelen hevítésnél robban. Olvasztott állapotban robbantószerül használják és az *ekrazit, melinit, lyddit* és a *schimoze* főalkotó része. Mérges, azonban kisebb mennyiségben bevéve, csak sárgaságot idéz elő. A pikrinsav még mielőtt robbanó természetével foglalkoztak volna, mint festőanyag volt ismeretes, mert savanyú oldatban gyapjút és selymet sárgás zöldes színre fest, gyapot és lenszálakra azonban nincs hatással és ezért vele az állati vagy növényi eredetű szálakat meg lehet különböztetni. A forró víz a pikrinsavval festett szálakat lemossa. A pikrinsavban az OH-gyököt könnyen ki lehet cserélgetni halogennel vagy NH_2 gyökkel és így kapjuk a *pikramidot* ($C_6H_2<^{(NO_2)_3}_{NH_2}$) és a *pikrylchloridot* ($C_6H_2<^{(NO_2)_3}_{Cl}$)

Pikrinsav számos organikus vegyületből keletkezik, ha ezeket conc. HNO_3-val kezeljük. Ilyen vegyületek a selyem, borkő, gyanta, indigo, anilin stb.

A phenolt füstölgő salétromsavval kezelve mono, di és végre trinitrophenol keletkezik. Több mint három NO_2-t nem sikerült még a phenolba behozni. A pikrinsav előállítása rendesen phenolsulfosavból történik. Ez utóbbi phenolból és conc. kénsavból készül.

$$C_6H_5OH + H_2SO_4 = H_2O + C_6H_4<^{HSO_3}_{OH}$$

A phenolsulfosavat vagy híg HNO_3-al kezelik először és csak azután kezelik conc. HNO_3-al, vagy pedig a phenolsulfosavat azonnal conc. salétromsavba öntjük, mikor is azonnal trinitrophenol képződik.

$$C_6H_4<^{HSO_3}_{OH} + 3HNO_3 = C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2SO_4 + 2H_2O$$

A pikrinsav naphtalinnal molekuláris vegyületet ad, melyből a pikrinsav ammoniával könnyen leválasztható. Cyankaliummal isopurpursavas kaliumot ad.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

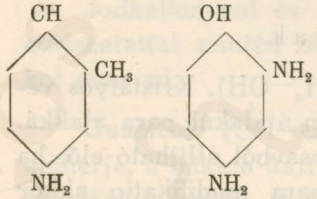
Aminophenolok.

Aminophenol ($OH—C_6H_4NH_2$). Ortho-, meta- és para modificatioban ismeretes. A para modificatio 184 C^0-nál olvad és mint *rhodinal előhivó* használatos, azonkívül kénnel és Na_2S-al hevítve a *vidalfekete* festéket adja, mely a gyapotot pácolás nélkül tartósan megfesti.

A para modificatioból készül a *phenacetin* ($CH_3—CO—NH—C_6H_4—O—C_2H_5$), amely erős lázcsillapító szer.

Ha a para aminophenolban CH_3 vagy NH_2 gyököket hozunk be, keletkeznek a különböző photographiai előhívók.

Ilyen a *metol* ($C_6H_4{}^{1}OH{}^{2}CH_3{}^{4}NH_2$) vagy az *amidol* ($C_6H_4{}^{1}OH({}^{2,4}NH_2)_2$). Az előhívó tulajdonságok több OH vagy NH_2 csoport jelenlétét tételezik fel. Ha azonban ezekben a gyökökben a H atomokat más csoportokkal helyettesítjük az előhivó tulajdonságok megszünnek.



Az aminophenolokra jellemző, hogy úgy savakkal, mint lúgokkal sókat alkotnak és az aminogyök H savgyökökkel helyettesíthetők.

Az amidophenolok előállíthatók a megfelelő nitrophenolok reductiója által Sn és HCl segítségével

$$OH—C_6H_4NO_2 + Sn_2 + 8HCl = 2SnCl_4 + 2H_2O + NH_2C_6H_4—OH$$

Halogen phenolok.

A chlor és brom közvetlenül hat a phenolra és vele $Cl—C_6H_4—OH$-t, ill. $Br—C_6H_4—OH$-t képez. A jód csak akkor hat, ha a keletkezett JH oxydálva lesz. A halogen phenolokra jellemző, hogy KOH-val olvasztva kétértékű phenolokat adnak. A halogen phenolban a halogen belépése a phenolban a savas tulajdonságokat erősíti.

Nitrosophenolok.

Nitrosophenol. Ez a vegyület kétféleképen viselkedik, egyszer mint ($OH—C_6H_4—N=O$) amikor határozott nitroso tulajdonsággal bír, máskor pedig mint oxym ($C_6H_4<^{N—OH}_{O}$)

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Phenolból és salétromos savból állítható elő:

$$C_6H_5OH + OH—N{=}O = H_2O + OH—C_6H_4—NO$$

Színtelen hamar megbarnuló tűket alkot; hydroxylaminnal egy dioxymot ad.

$$C_6H_4\begin{cases} N—OH \\ | \\ O \end{cases} + NH_2OH = C_6H_4 = \underset{\text{dioxym}}{(N—OH)_2} + H_2O$$

A phenol és savesterjei.

Phenolkénsav ($C_6H_5—O—HSO_3$). Ez a sav kalium sója alakjában a növényevők vizeletében fordul elő. Szabad állapotban nem ismeretes, mert azonnal kénsavra és phenolra bomlik.

Phenolsulfosavak.

Phenolsulfosav (o. m. p. $HSO_3—C_6H_4—OH$). Kristályos vegyület és közülük az ortho alak könnyen átalakúl para alakká. A meta modifikatio meta- di benzolsulfosavból állítható elő, ha ezt KOH-al olvasztjuk. Az ortho- és para modifikatio akkor keletkezik, ha a phenolt kénsavban oldjuk

$$C_6H_5OH + H_2SO_4 = HSO_3—C_6H_4—OH$$

Kétértékű phenolok és leszármazottjaik.

Ha a benzolban két OH gyököt helyettesítünk, három kétértékű phenol keletkezik és pedig a *pyrokatechin, resorcin* és a *hydrochinon.*

Pyrokatechin [$C_6H_4(OH)_2$ 1. 2. dioxyphenol]. Fehér kristályokat képez, melyek 105 C^0-nál olvadnak. Vízben, alkoholban könnyen oldódik. Vizes oldata $FeCl_3$-al zöld színű lesz, mely szín Na_2CO_3 által sötét vörösbe megy át. A pyrokatechin lúgos oldatban megzöldül, azután megfeketedik. Nagyon erős reducáló szer és előhivónak használják.

Előfordul az Acacia catehu gyantájában a *catechinben,* ennek száraz desztillatiójánál is nyerik. Sok más gyantának alkalival való olvasztásánál is keletkezik; továbbá mindazon csersavak bomlásánál képződik, amelyek vas sókkal zöld szineződést adnak. Keletkezik végül protocatechusavból is CO_2 leválása közben.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Előfordul azonfelül különböző Salix fajok ligninjében, azután különböző levelekben ősszel, továbbá az öreg platánok szabadon levált kérgében, a répa nedvében, a kőszenek növényi maradványainak destillatiós termékeiben. Mint kénsavas vegyület előfordul az ember és a herbivora állatok vizeletében.

Előállítható orthobenzoldijodidból, ha azt KOH-al olvasztjuk össze

$$C_6H_4J_2 + 2KOH = C_6H_4(OH)_2 + 2KJ$$

vagy pedig ortodibenzolsulfosavból KOH-dal való olvasztással állítjuk elő

$$C_6H_4(HSO_3)_2 + 2KOH = C_6H_4(OH)_2 + 2KHSO_3$$

Jodkaliummal és natronlúggal zöld színreactiót ad. Mercuriacetattal szintén zöld színeződést ad. Bromvízzel csapadékot nem ad.

Guajacol ($\overset{1.}{O}H—C_6H_4—O—\overset{2.}{C}H_3$). A pirocatechin methylaetherje, a bükkfa kátrányában fordul elő. Színtelen, erős szagú fénytörő folyadék. A guajacol carbonat és a guajacol sulfosavas kalium a légzőszervek tuberkulotikus megbetegedésénél mint belső fertőtlenítő szer használatos. Ezek csak a bélben bomlanak és ezért a gyomor kímélve van.

Rezorcin ($C_6H_4(\overset{1.\ 3.}{O}H)_2$). Fehér kristályokat képez, melyek vízben, alkoholban könnyen oldódnak.

Egyes gyantákban fordul elő, amelyekből KOH-al való olvasztásnál keletkezik. Mesterséges úton 1, 3 phenolkénsavból és kálilúgból állítjuk elő.

$$1, 3, HSO_3—C_6H_4—OH + KOH = KHSO_3 + C_6H_4(HO)_2$$

Vízes oldata $FeCl_3$-al ibolya színeződést ad, amely $NaHCO_3$ hatása alatt megszűnik. Erős fertőtlenítő szer, mely nem olyan mérges, mint a carbolsav. Bromvízzel csapadékot ad.

Hydrochinon (1, 4, $C_6H_4(OH)_2$). Hatszögű prizmákban kristályosodik, melyek 172 C^0-nál olvadnak. Aetheralkoholban jól oldódnak ,de vízben kevéssé. Ha hűtés közben conc. H_2SO_4 és $K_2Cr_2O_7$ segítségével oxydáljuk, akkor a *chinon* keletkezik, amely gyönyörű aranysárga, jódszagú kristályok alakjában válik ki.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Ez a phenol megtalálható az arbutin nevű glycosidában, amely az Arctostaphylos uva ursi, azután a Vaccinium vitis idaea levelében és virágjában, továbbá a Pirus communis rügyeiben fordul elő.

Előállítható chinasav destillátiojával, vagy pedig chinon reductiojával kénes sav segítségével. A reductiót úgy végezzük, hogy SO_2 gőzt vezetünk be a parachinonba és a keletkezett hydrochinont aetherrel kivonjuk.

$$\underset{\text{chinon}}{C_6H_4O_2} + H_2 = C_6H_4(OH)_2$$

Synthetikusan úgy állítható elő, ha anilint natriumbichromattal és kénsavval oxydálunk és pedig úgy, hogy egy súlyrész anilinhez 25 súlyrész vizet és 8 súlyrész kénsavat adunk, azután pedig jó hűtés mellett conc. $Na_2Cr_2O_7$ oldatot adagolunk hozzá. Ilyen módon chinon és hydrochinon keletkezik. A chinont SO_2 bevezetésével hydrochinonná reducáljuk és ezt aetherrel kioldjuk.

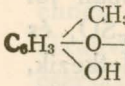
A hydrochinon erős reducáló szer, mint fotografiai előhivót használják, se $SbCl_3$, se $SbBr_3$, sem pedig SbF_3-al nem ad csapadékot.

Dioxytoluolok.

Orcyn $[(\overset{3.\ 5.}{OH})_2—C_6H_3—\overset{1.}{CH_3}]$. Színtelen kristályokat képez, amelyek idővel megvörösödnek. Alapanyaga a Roccella tinctoria, a Lecanora tinctoria és más zuzmókból készített *orceyn* nevű festőanyagnak.

Ha a zuzmókat mésztejjel főzik, orcyn nyerhető. Ammoniás oldata a levegőn *orceinná* oxydálódik, mely az orcein festékek alapanyagát képezte. Ezek a festékek az anilin festékek felfedezése előtt nagy szerepet játszottak. Az orcyn vizes oldata chlorméssyel vérvörös színreactiót ad.

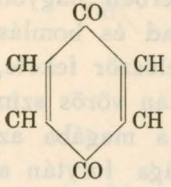
Kreosol. Előfordul a bükkfa kátrányban, ahol a guajakollal van keverve, mely keverék *kreosot* név alatt ismeretes. A kreosot erős fertőtlenítő szer; a hús füstölésénél a konzerválást ez végzi. A kőszén lepárlásánál keletkezett kreosot olaj ezzel nem azonos, mivel az legnagyobbrészt carbolsavból áll.



© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Chinonok.

Parachinon. Aranysárga, a világosságon megbarnuló kristályokat képez, mely 116 C°-nál olvadnak. Meleg vízben aetherben, olkoholban könnyen oldódik.

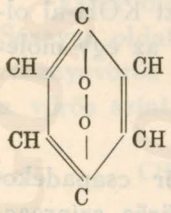


A hydrochinon oxydatiojánál keletkezik.

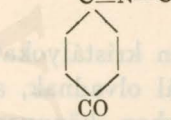
$$C_6H_4(OH)_2 + O = H_2O + \underset{\text{chinon}}{C_6H_4O_2}$$

Más para amido- és sulfosavak oxydatiojával szintén chinont nyerhetünk. Ortho- és meta-derivatok azonban sohasem adnak chinonokat. Ha anilint conc. kénsavval és $K_2Cr_2O_7$-al oxydálunk, úgy először anilin fekete, azután pedig parachinon keletkezik.

A chinon egyes ezerlábúak bőrváladékában fordul elő.



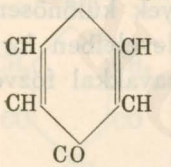
A chinonok *Fittig* szerint keton szerkezetűek, mivel ketoximokat képeznek és minthogy bromvízzel reagálnak, azért két kettősen kapcsolt carbon atom párt tartalmaznak; nem valószínű tehát, hogy a chinin superoxyd módjára tartalmazza az O atomokat.



chinonchlorimid

Ha parachinonba az egyik O helyébe az N—Cl csoportot helyezzük, akkor chinonchlorimid keletkezik és ha ebbe a Cl atomot C_6H_4OH gyökkel helyettesítjük, keletkezik

az indophenol, amelynek alkáli sói vízben kékszínű oldatot adnak. Ha pedig a chinon chlorimidben a Cl atomot a ($C_6H_4NH_2$) csoporttal helyettesítjük, akkor kék festékek, az *indoanilinek* keletkeznek. Ilyen indoanilin



a phenolkék ($O = C_6H_4 = N—C_6H_4—N = (CH_3)_2$). Ha a hydrochinont óvatosan oxydáljuk p. benzochinonná, úgy először a sötétzöld

chinhydron keletkezik, amelyet a pH meghatározásoknál hydrogen elektrod helyett használnak.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Háromértékű phenolok és leszármazottjaik.

Pyrogallol (1, 2, 3 $[C_6H_3(OH)_3]$). Fehér kristályokat képez, melyek vízben könnyen, de alkoholban és aetherben nagyon nehezen oldódnak. A pyrogallol 132 C°-nál olvad és bomlás nélkül sublimálható. Vizes oldata ferro sulfattal először fekete, azután barnás fekete, ferri sóval először kék, azután vörös szín reactiót ad. Lúgos oldatban nagyon mohón szívja magába az O-t és ezáltal bomlást szenved, mely tulajdonsága folytán a gázanalytikában mint O elnyerőszert használják. Maga sav természetű és lúgokkal sókat képez. Vizes oldata az emberi hajat sötétre festi. Nagyon erős reducáló szer és mint jó előhívó ismeretes a fényképészetben. A pyrogallol vér méreg. A psoriasis kezelésénél alkalmazzák.

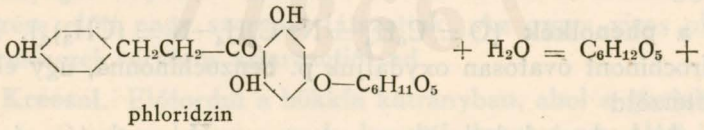
Előállítható 1, 2, 3 benzoltrisulfosavból, ha azt KOH-al olvasztjuk, vagy pedig gallussav hevítésével, amikor az egy molekula CO_2-t veszít:

$$C_6H_2(OH)_3COOH = C_6H_3(OH)_3 + CO_2$$

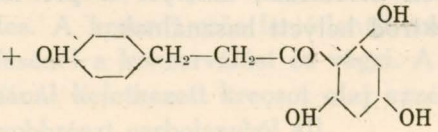
Ólomacetáttal vizes oldatban kristályos fehér csapadékot képez, azonkívül jóddal $Na_2S_2O_3$ jelenlétében vörös színreactiót ad.

Phloroglucin [(1, 3, 5) $C_6H_3(OH)_3$]. Színtelen kristályokat képez, melyek ha vizet tartalmaznak 218 C°-nál olvadnak, a levegőn szétfolynak. Vizben, alkoholban, aetherben könnyen oldódnak.

Szabad állapotban a növényekben nem fordul elő, de különböző glycosydáknak alkotó részét képezi, melyek különösen a gyümölcsfák gyökérkérgében, bélsugaraiban és leveleiben fordulnak elő. Ilyen glycosida a *phloridzin*, mely savakkal főzve glycosera és phloretinre bomlik:



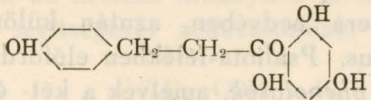
phloridzin



phloretin

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

mely víz felvétele mellett újból phloroglucinra és phloretinsavra esik szét



$+ H_2O = C_6H_3(OH)_3 +$

phloretin

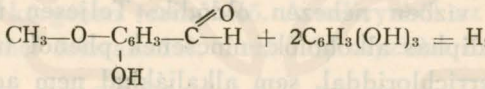
$+ C_6H_4OH—CH_2—CH_2COOH$

phloretinsav

A phloroglucin még a hesperidin nevű glycosidában is előfordul, amelyben rhamnose, glycose és kávésav methyl-aetherjéhez kapcsolódik. Előfordul azonkívül a tölgyek, a fűzek és a vörösfenyő kérgében, ahol csersavakhoz kapcsolódik.

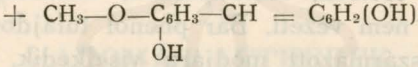
Előállítható, ha különböző gyantákat KOH-al olvasztunk.

Vizes oldata édeskés és $FeCl_3$-al sötét ibolyaszínű lesz. Sósavas oldata faanyaggal vörös szint, pentosékkal pedig cseresznyevörös szint ad. A faanyag phloroglucinnal azért adja a vörös színt, mert ez a lignin vanillin gyökével kapcsolódik:



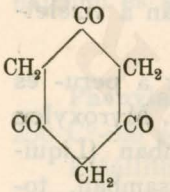
$+ 2C_6H_3(OH)_3 = H_2O +$

vanilin



phloroglucinvanilin

A phloroglucin sokszor úgy viselkedik, mintha keton volna, mert hydroxylaminnal oxymokat képez és ezért egy tautomér modificatiót kell feltételezni, melyben három CO csoport foglal helyet és ezért a phloroglucint hexamethylennek kell tartanunk, amelyben három CH_2-csoport CO-csoportokkal van helyettesítve. A tautomeriát különösen *Fuchsnak* az észlelései igazolják, aki kimutatta, hogy a phloroglucin $NaHSO_3$-al additiós terméket ad.



A phloroglucin methyl, dimethyl és trimethyl leszármazottja a páfránysavakban fordul elő, melyek különböző páfrányok föld alatti rhisomáiban fordulnak elő.

Az oxyhydrochinon [1, 2, 4. $C_6H_3(OH)_3$]. Ez a vegyület a hydroxylaminnal nem reagál, tehát nem lehet hexamethylen derivát. Vizes oldata $FeCl_3$-al kékes zöld szín reactiót ad,

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

amely Na_2CO_3 hatása alatt sötétkékbe megy át. Az oxyhydrochinon aldehydekkel *fluorant* képez.

A japáni Rhus vernificera nedvében, azután különböző gombákban, Lactarius, Boletus, Psaliota-félékben előfordulnak különböző oxydáló enzymek, a *phenolasok*, amelyek a két- és háromértékű phenolokat sötét anyagokká oxydálják, így a Rhus vernificerában előforduló *laccase* oxydálja a hydrochinont és pyrogallolt. Az erdeinkben előforduló gombák szétvágva nagyon gyors színváltozáson mennek keresztül; ez a színváltozás onnan ered, hogy a gombák testében előforduló di-, tri- és polyphenolgyököket tartalmazó vegyületekben a gomba szétvágása után a benne levő phenolások a levegő oxygenje segítségével oxydálják a phenolokat és a legkülönbözőbb színű festékek keletkeznek.

AROMÁS ALKOHOLOK.

Benzylalkohol. Színtelen, erősen fénytörő folyadék, mely 205 C°-nál forr, vízben nehezen oldódik. Teljesen úgy viselkedik, mint az aliphás alkoholok, nincsenek phenol tulajdonságai, mert sem ferrichloriddal, sem alkaliákkal nem ad reactiót. Belőle aetherek, esterek, merkaptanok, alkoholok képezhetők. A villanyáramot nem vezeti. Bár phenol tulajdonsága nincsen, mégis benzol leszármazott módjára viselkedik, mert halogen nitro vegyületeket ad. Az aliphás alkoholoktól abban különbözik, hogy kénsavval elgyantásodik és sem estereket, sem olefineket nem ad. Az emberi szervezetben a benzylalkohol benzoesavvá oxydálódik, és pld. perubalzsam belső adagolása után a vizeletben benzoesavból képződött hippursav lép fel.

Előfordul mint fahéjsavas és benzoesavas ester a peru- és tolubalzsamban (Myroxylon balsamum var. Pereirae, Myroxylon balsamum var. genuinum) azután a storaxbalzsamban (Liquidambar orientale). Szabadon előfordul a perubalzsamban, továbbá szabadon és mint ecetester a jázmin fajok virágában, nemkülönben a Robinia pseudacacia virágának olajában, a Prunus laurocerasus olajában és a Hyacinthus fajok virágának olajában szabadon és benzoesavhoz kötve.

Előállítás: Benzylchlorid- és kaliumacetatból:

$$C_6H_5CH_2Cl + CH_3COOK = C_6H_5CH_2—O—CH_3CO + KCl$$

mikor a keletkezett ester elszappanosításánál keletkezik

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

$$C_6H_5CH_2—O—CH_3CO + H_2O = C_6H_5CH_2OH + CH_3COOH$$

Ha az aromás aldehydek H és platina vagy Na amalgam és víz segítségével reducáltatnak, akkor benzylalkohol keletkezik

$$C_6H_5—COH + H_2 = C_6H_5CH_2OH$$

Az aromás aldehydek KOH vagy NaOH-val kezelve nem gyantásodnak el, hanem aromás savat és alkoholt adnak. A benzaldehyd részben benzylalkohollá reducálódik, részben pedig benzoesavvá oxydálódik

$$2(C_6H_5COH) + KOH = C_6H_5COOK + C_6H_5CH_2OH$$

Mivel az aromás aldehydek könnyen állíthatók elő, az előbb említett eljárást használják benzylalkohol előállítására is.

A benzylalkohol előállítható még benzoesavból villanyáram segítségével.

Salicylalkohol. Saligenin: 1, 2. $(C_6H_4{<}^{OH}_{CH_2OH})$ Ez a vegyület a salicyn glycosidának az alkotó része. A salicyn a Salixok és Populusok kérgében fordul elő. A salicynből az alkohol híg savak főzésénél felszabadul, mert hdyrolyzisen megy át.

$$\underset{\text{salicyn}}{C_6H_{11}O_5—O—C_6H_4CH_2OH} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + OH—C_6H_4—CH_2OH$$

AROMÁS AETHEREK.

Anisol ($C_6H_5O—CH_3$). Aromás szagú folyadék, mely 154 C°-nál forr. Az anisol kevert aromás-aliphás aether. Phenolnatrium és methyljodid hevítésével állítható elő.

$$C_6H_5ONa + CH_3J = NaJ + C_6H_5—O—CH_3$$

Phenylaether ($C_6H_5OC_6H_5$). Hoszú tűket ad. A HJ még 250 C°-nál sem bontja.

Előállítható phenolból, ha ezt $ZnCl_2$-al vagy $AlCl_3$-al hevítjük

$$2(C_6H_5OH) = H_2O + C_6H_5—O—C_6H_5$$

AROMÁS ALDEHYDEK.

Benzaldehyd ($C_6H_5—COH$). Ez színtelen erősen fénytörő folyadék, melynek keserű mandulaszaga van és 179 C°-nál forr. Vizben kevéssé, aetherben és alkoholban könnyen oldódik. A levegőn oxydálódik és benzoesav keletkezik belőle. A jellemző

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

aldehyd reactiókat adja; így pld. reducálja az ammoniás ezüst oldatot és az alkalikus rézoldatot, felveszi a natriumsulfitot, oxymot és phenylhydrazont ad. Az aliphás aldehydektől abban különbözik, hogy ammoniával nem aldehyd ammoniát, hanem hydrobenzamidot alkot.

$$3C_6H_5COH + 2NH_3 = \underset{\text{hydrobenzamid}}{(C_6H_5CH)_3N_2} + 3H_2O$$

Kálilúggal nem gyantásodik el, hanem részben benzylalkohollá reducálódik, részben pedig benzoesavvá oxydálódik. A benzaldehyd gőzök nagyobb mennyiségben fejfájást idéznek elő. A vegyület a központi idegrendszerre hat. A szervezetben benzoesavvá oxydálódik és a vizeletben hippursav válik ki.

Ez az aldehyd phenolokkal condensálódik, miáltal triphenylmethan vegyületek keletkeznek.

$$C_6H_5C(=O)-H + 2C_6H_5OH = H_2O + \underset{\text{dioxytriphenylmethan}}{C_6H_5-C(=[C_6H_4(OH)_2])-H}$$

Előfordul nagyon sok aetherikus olajban, amelyekben igen gyakran az amygdalin glycosiddá bomlása folytán képződik. Így előfordul a következő ismertebb növények aetherikus olajában: Amygdalus communis, Cinnamomum zeylanicum, Prunus laurocerasus, Prunus padus, Robinia pseudacacia, Pogostemon patchouli, Sambucus nigra. Előfordul azonkívül a Fontaria gracilis és a Fontaria virginica bőrmirigyváladékában, azután a cseresznyepálinkában.

Előállítás: Benzoesavas Ca és Ca formiat destillatiója által.

$$(C_6H_5COO)_2Ca + (HCOO)_2Ca = 2CaCO_3 + C_6H_5C{-}OH + C_6H_6 + CO$$

Ha amygdalint híg savakkal főzünk vagy emulsin enzym behatásának tesszük ki, akkor ez a glycosida hydrolysist szenved és a HCN és cukron kívül benzaldehyd keletkezik

$$C_6H_5-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{CN}{|}}{C}}-O-C_{12}H_{21}O_{10} + 2H_2O = C_6H_5-COH + 2C_6H_{12}O_6 + HCN$$

amygdalin

A benzaldehyd nagyban úgy készül, hogy benzylenchloridot vizzel főznek.

$$C_6H_5CHCl_2 + H_2O = 2HCl + C_6H_5-COH$$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

AROMÁS KETONOK.

Acetophenon (C_6H_5—CO—CH_3). Színtelen lemezeket alkot, amelyek vízben kissé oldódnak. Ez a vegyület teljesen aliphás keton tulajdonságokkal bír és különböző aromás olajokban fordul elő. A kevert keton benzol és acetylchloridból állítható elő, ha $AlCl_3$ van jelen:

$$C_6H_6 + CH_3—CO—Cl = HCl + C_6H_5—CO—CH_3$$

Előállítható azonkívül benzoesav és ecetsav destillatiójával 430 C°-ra felmelegedett toroxyd jelenlétében

$$C_6H_5COOH + CH_3COOH = C_6H_5—CO—CH_3 + CO_2 + H_2O$$

Benzophenon (C_6H_5—CO—C_6H_5). Színtelen prizmákban kristályosodik, melyek dimorphok, az egyik modificatió 27 C°-nál, a másik 49 C°-nál olvad. KOH-val olvasztva benzolt és benzoesavat ad.

Többféleképen állítható elő; így benzoesavas calcium destillatiójával

$$(C_6H_5COO)_2Ca = CaCO_3 + C_6H_5—CO—C_6H_5$$

A Friedel-Kraft-féle synthesis segítségével $AlCl_3$ jelenlétében

$$C_6H_6 + C_6H_5—CO—Cl = HCl + C_6H_5—CO—C_6H_5$$

Benzolból és phosgen gázból $AlCl_3$ jelenlétében

$$C_6H_6 + AlCl_3 + CO(Cl)_2 = 2HCl + C_6H_5—CO—C_6H_5$$

OXIMOK.

A benzaldoxim két izomer alakban fordul elő, az egyik folyadék, a másik szilárd test. Ezt a jelenséget *Hantsch* nyomán térbeli isomeriával magyarázzák.

A benzaldehyd hydroxylaminnal kezelve aromás aldoximot képez

$$C_6H_5—COH + NH_2OH = H_2O + \underset{\text{aldoxym}}{C_6H_5CH = N—OH}$$

míg ugyanakkor egy aromás keton ketoximot alkot

$$C_6H_5—CO—C_6H_5 + NH_2OH = (C_6H_5)_2 = \underset{\text{ketoxym}}{C = N—OH}$$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

EGYBÁZIKUS EGYÉRTÉKŰ TELÍTETT AROMÁS SAVAK ÉS SZÁRMAZÉKAIK.

Benzoesav (C_6H_5COOH). Ez a sav fehér kristályos lemezeket alkot, amelyek 121 C°-nál olvadnak, szaguk erősen köhögésre izgató és jól sublimálhatók. Hideg vízben nehezen, de forró vízben, továbbá aether és alkoholban könnyen oldódnak. Sói a *benzoatok*, melyek vízben oldódnak. Ez a sav kitünő konzerváló és fertőtlenítő szer. Állatoknak beadva, vizeletükben hippursav keletkezik belőle. Ezzel bizonyították be annak idején, hogy az állati testben synthezis útján aminosavak keletkezhetnek.

A növényvilágban szabad és kötött állapotban igen el van terjedve. Megtalálható a benzoegyantában (Styrax benzoin) azután a siami benzoe gyantában (Styrax benzoides) 25% mennyiségben, továbbá a peru- és tolubalzsam, a hód (Castor fiber) ivarszerveinek váladékában, a Calamus draco gyantájában szabadon és mint resinotannol ester. A benzoegyantákban benzyl és fahéjalkohollal képez estereket. Megtalálható továbbá a Vaccinium vitis idaea gyümölcsében, a Pinguicula vulgaris leveleiben, azután a Populus fajok glycosidjában a populinban, ahol a saligenin benzoesavas esterét képezik. Előfordul továbbá a Cinnamonum cassia leveleinek olajában, az Utricullariák proteolytikus válladékában, a cukorbetegek vizeletében, a mellékvesékben, a ló és a herbivorák vizeletében mint hippursav.

Előállítás. Benzylalkohol chromsavval oxydálva benzoesavat ad:

$$C_6H_5—CH_2OH + O_2 = H_2O + C_6H_5COOH$$

Ha a forrásban lévő toluolba Cl_2-t vezetünk be, benzoetrichlorid keletkezik, amely vízzel főzve benzoesavat ad:

$$C_6H_5CH_3 + 3Cl_2 = 3HCl + C_6H_5CCl_3$$

$$C_6H_5CCl_3 + 2H_2O = C_6H_5COOH + 3HCl$$

Gyárilag a benzoesavat toluol oxydatiójával nyerik:

$$C_6H_5CH_3 + O_3 = C_6H_5COOH + H_2O$$

Ha a növényevők vizeletét rothadásnak tesszük ki, akkor benzoesav keletkezik; a vizeletben ugyanis hippursav van jelen, amely benzoesavra és glykokollra bomlik:

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

$$\underset{\text{hyppursav}}{C_6H_5CO—NH—CH_2—COOH} + H_2O = NH_2—CH_2—COOH + C_6H_5COOH$$

A benzoesav épúgy, mint a többi aromás sav aromás cyanidek elszappanosításánál képződik A benzolgyökbe a CN gyököt a következőképen vezethetjük be:

Az anilinból kapott diazonium só KCN-el kezelve egy aromás cyanidot ad:

$$C_6H_5—\overset{\overset{N}{\|\|}}{N}—Cl + KCN = KCl + N_2 + C_6H_5CN$$

$$C_6H_5CN + 2H_2O = C_6H_5COOH + NH_3$$

Az aromás cyanidok még benzosulfosavas sókból is előállíthatók:

$$C_6H_5—KSO_3 + KCN = K_2SO_3 + C_6H_5CN$$

A benzoegyanta sublimatiójánál a benzoesav átsublimál, de előállítható még a gyantából olymódon is, ha ezt mésztejjel kivonjuk és azután sósavval kicsapjuk a benzoesavat.

A benzoesav az állati szervezetben glykokollal egyesülve hippursavat képez, miközben kisebb mennyiségben borostyánsav keletkezik. A hippursav az embernél a vesében keletkezik; a herbivoráknál a keletkezési helye nem ismeretes. A madaraknál ornithursavvá alakul át:

$$\underset{\text{ornithursav}}{C_6H_5CO—NH—CH_2—CH_2—CH_2—CH<\begin{matrix}COOH\\NH—COC_6H_5\end{matrix}}$$

Benzoesav leszármazottak.

Benzoylchlorid ($C_6H_5—CO—Cl$). Színtelen, szúrós szagú folyadék, amely 198 C°-nál forr. Forró víz, alkohol és aether bontják. Analog vegyület az acethylchloriddal, amelytől abban különbözik, hogy hideg víz hatása alatt lassan benzoesavra és sósavra bomlik, míg az acethylchlorid azonnal ecetsavvá és sósavvá alakul át.

Előállítható benzoesavból és PCl_5-ból, sósav fejlődés mellett, ha a keletkezett phosphoroxychloridból fractionálással a benzoylchloridot eltávolítjuk:

$$C_6H_5COOH + PCl_5 = C_6H_5—CO—Cl + POCl_3 + HCl$$

Gyárilag úgy állítják elő, hogy a benzaldehydet Cl-gázzal kezelik.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Igen reactióképes vegyület, amely ammoniával aromás aminokat képez. A benzoylchloridot arra használják, hogy segítségével a (C_6H_5CO) gyököt más vegyületekbe bevezessék, ami olymódon történik, hogy KOH jelenlétében a benzoylchloridot azzal a vegyülettel keverik, amelybe a (C_6H_5CO) gyököt be akarják vezetni.

Benzamid ($C_6H_5CONH_2$). Gyöngyfényű kristályok, amelyek 128—130 C° között olvadnak és forró vízben könnyen oldódnak.

Előállítható, ha ammoniát benzoylchloridra engedünk hatni, vagy ha ammoniumcarbonatot benzoylchloriddal vízfürdőn melegítünk addig az időpontig, míg a benzoylchlorid szaga már nem érezhető.

Hippursav ($C_6H_5CO—NH—CH_2COOH$). Hideg vízben nehezen, forró vízben és alkoholban könnyen oldódó kristályok. Savakkal főzve a hippursav vizet vesz fel és átalakul benzoesavvá és glykokollá. A növényevők vizeletében található, ahová a vesékből kerül, ahol benzoesavból és glykokollból képződik.

Mesterséges úton benzoylchloridból és glykokollból NaOH hozzáadásával állítható elő:

$$C_6H_5—COCl + NH_2—CH_2—COOH + NaOH =$$
$$= NaCl + H_2O + C_6H_5CO—NH—CH_2COOH$$

Aminobenzoesav ($C_6H_4NH_2COOH$). Édes ízű kristályok, amelyek fertőtlenítő tulajdonságokkal bírnak. Lúgos és savas tulajdonságú. Az indigo gyártásánál nagy szerepet játszik.

Ortho-, meta- és para modificatioban fordul elő. Az orthovegyület az anthranylsav.

Előállítható phtalimid KOH és Br hevítésével:

$$C_6H_4(CO)_2 = NH + K(OBr) + 3KOH =$$
$$= NH_2—C_6H_4—COOK + K_2CO_3 + KBr + H_2O$$
antranylsavas kálium

Az anthranylsavas kaliumból a savat sósavval szabadítjuk fel.

A novocain [$NH_2—C_6H_4—COO—CH_2—CH_2—N—(C_2H_5)_2$ a cocain pótszeréül használatos.

Ha a benzoesavba egy sulfogyököt vezetünk be, úgy

sulfobenzoesav ($SO_3—C_6H_4—COOH$) keletkezik, amelyben, ha a sulfogyök OH gyökét NH_2 csoporttal kicseréljük, egy

orthoaminosulfobenzoesav ($SO_2NH_2—C_6H_4—COOH$) képződik.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Ennek a savnak az anhydridje
a saccharin:

$$COOH—C_6H_4—SO_2—NH_2—H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}SO_2\\CO\end{matrix}>NH$$

A saccharin 550-szer édesebb a cukornál, natrium sója ezzel szemben csak 415-ször édesebb; egyik sem tápanyag, hanem változatlanul távozik a vizeletből.

Fehér kristályos por, amely meleg vízben, alkoholban és aetherben könnyen oldódik. Vízben nem szabad oldani, mert hosszabb idő mulva egy molekula vizet vesz fel és savvá alakul át, amely már nem édes. A fagylalt iparban használják, mivel nem kristályosodik ki, mint a cukor. A gyógyászatban a cukorbetegek használják.

Ezt a vegyületet nagyban toluolból állítják elő úgy, hogy belőle először orthotoluolsulfosavat képeznek, amelyhez azonban a para modificatio is csatlakozik, mivel kénsav hatása alatt mind a két isomer modificatio keletkezik. A két sulfosavat PCl_5-el kezelik, amikor ortho- és parachlorsulfosav képződik. A két isomer chlorsulfosav (o. és p. $CH_3—C_6H_4—SO_2Cl$) könnyen elválasztható, mivel a para modificatio folyadék, az ortho pedig szilárd test. Az elválasztott orthochlorsulfosavat ammoniával amiddá alakítják át. Az amid $KMnO_4$ hatása alatt sulfamidbenzoesavvá oxydálódik, amely hevítve egy molekula vizet veszít és *saccharinná* alakul át:

$$CH_3—C_6H_4—SO_2Cl + NH_3 = HCl + CH_3—C_6H_4—SO_2NH_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow COOH—C_6H_4—SO_2NH_2 \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}SO_2\\CO\end{matrix}>NH$$

sulfamidbenzoesav — saccharin

AROMÁS CYANIDOK.

Benzonitril (C_6H_5CN). Keserű mandulaolajra emlékeztető folyadék, amely elszappanosítva újból benzoesavvá alakul át.

Előállítható benzoesavból, ha azt ólomrhodanattal főzzük és a keletkezett nitrilt ledestilláljuk.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

TELÍTETLEN OLDALLÁNCCAL BÍRÓ AROMÁS VEGYÜLETEK.

Styrol ($C_6H_5—CH=CH_2$). Benzolra emlékeztető, erősen fénytörő folyadék, amely 146 C°-nál forr. Alkoholban és aetherben könnyen oldódik. Hevítve 220 C°-nál azonnal, közönséges hőmérsékletnél hosszabb idő múlva üveges masszává alakul át. Ez a vegyület a styrolnak polymerje.

Előfordul a storaxban (2—3% mennyiségben), amely a Liquidambar orientalis fatestében mint patologikus termék keletkezik, ha a fát megsebzik. Képződik továbbá Daemonorops draco gyantájának száraz lepárlásánál és a kőszén kátrányban. Mesterségesen előállítható aethylbrombenzolból, ha azt alkoholos kalival melegítjük:

$$C_6H_5C_2H_4Br + KOH = KBr + H_2O + C_6H_5CH = CH_2$$

Előállíthatjuk azonban fahéjsav hevítésével is:

$$C_6H_5—CH=CH—COOH = CO_2 + C_6H_5—CH=CH_2$$

A styrol salétromsav, vagy bromhydrogen által benzoesavvá oxydálódik és mivel olefines természetű, bromvízzel reagál.

Anetol (1, 4, $CH_3—O—C_6H_4—CH=CH—CH_3$). Színtelen lemezeket képez, amelyek 22 C°-nál olvadnak. A parfumeriában és a liqueur gyártásánál használják. Az állati szervezet belőle anis savat képez. Gyenge antisepticum. Előfordul a következő növények olajában: Illicium anisatum, I. verum (90%), Persea gratissima, Pimpinella anisum (90%), Phoeniculum vulgare, Phoeniculum officinale, stb.

Eugenol ($^{(3)}CH_3—O—C_6H_3(^{(4)}OH)—CH_2^{(1)}—CH=CH_2$). Erősen fénytörő, szegfűszagú folyadék, amely 252 C°-nál forr. Nagyobb mértékben belélegezve kábulást idéz elő. A szegfűszeg olajnak (Eugenia caryophyllata) 70—85%-kát, a Cinnamomum cassia leveleiből kapott olajnak pedig 70—90%-kát képezi, különben majd az összes Myrtaceák olajában megtalálható.

Előállíthatjuk, ha szegfűszeg olajat, vagy porrá tört szegfűszeget vízgőzdestillationak vetünk alá. Az átdestillált nyersanyagból NaCl segítségével kicsapjuk az eugenolt, amelyet petrolaetherrel kiextrahálunk.

Alkoholos oldata $FeCl_3$-al kék színű lesz. Conc. kénsavval élénk vörös színreactiót ad. Alkaliákkal hevítve isoeugenolt

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

$$(CH_3—O—C_6H_3(OH)—CH=CH—CH_3)$$

ad, amelyből *vanillin* készíthető.

Coniferylalkohol $[(3.)\ CH_3—O—C_6H_3(OH\ (4.))—CH=CH—CH_2OH\ (1.)]$ Ez a vegyület a coniferyn glycosidában fordul elő, amely a fenyőfélék cambium nedvében fordul elő. Oxydálva vanillinná, reducálva pedig eugenollá alakul át.

Syringenin $[(5.)\ CH_3—O—C_6H_2(OH\ (4.))(O—CH_3\ (3.))—CH=CH—CH_2OH\ (1.)]$ Ez az alkohol a glycoséval képezi a syringin glycosidát a Syringa vulgaris, a Ligustrum vulgare és a Robinia pseudacacia kérgében.

Fahéjalkohol ($C_6H_5CH=CH—CH_2OH$). Vízben, alkoholban könnyen oldódó, jácint szagú tűket képez.

A Liquidambar styracifluum balzsamának és a folyékony storaxnak főalkotórészét képezi, ahol fahéjsavval eszter-szerűen kapcsolódik.

A storaxból lúgok segítségével állítják elő.

Fahéjaldehyd ($C_6H_5CH=CH—C(=O)—H$). Színtelen, fahéjszagú olaj, amely a levegőn fahéjsavvá oxydálódik.

Előfordul a Cinnamomum zeylanicum kérgéből készült fahéjolajban (66—76%), a Cinnamomum cassia olajában (70%), azután a főalkatrészét képezi a japáni fahéjolajnak.

Fahéjsav (transfahéjsav) ($C_6H_5—CH=CH—COOH$). 133 C°-nál olvadó fényes tűket képez, amelyek 300 C°-nál forrnak. Szabadon előfordul a folyékony storaxban, a tolu- és a perubalzsamban, a benzoe gyantában, a Palaquium-félék gyantájában. Mint fahéjsavas fahéjester fahéjsavas phenylpropylester és aethylester a storaxban, mint fahéjsavas benzylester a perubalzsamban fordul elő.

Megtalálható továbbá a Cassia-fajok olajában, a Cinnamomum leveleiben, azután a Globularia alpina és a Globularia vulgaris leveleiben és szárában.

Mesterségesen a *Perkins*-féle synthezissel állítható elő és pedig úgy, hogy a benzaldehydet és a natriumacetatot ecetsavanhydrid jelenlétében erősen hevítjük. Ekkor először phenyltejsavas natrium keletkezik:

$$C_6H_5COH + CH_3COONa = C_6H_5CHOH—CH_2—COONa$$

phenyltejsavas natrium

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

amelyből az ecetsavanhydrid egy molekula vizet választ le fahéjsav képződése mellett:

$$C_6H_5—CHOH—CH_2COONa = H_2O + C_6H_5—CH=CH—COONa$$

fahéjsavas natrium

Nagyban a fahéjsav benzalchloridból készül, szintén Na-acetat segítségével:

$$C_6H_5CHCl_2 + CH_3COONa = C_6H_5—CH = CH—COONa + 2HCl$$

Kalilúggal olvasztva benzoesavra és ecetsavra bomlik:

$$C_6H_5CH=CH—COOH + KOH + O = C_6H_5—COOH + CH_3COOH$$

A fahéjsav cis modificatióban is ismeretes $\left(\begin{matrix} C_6H_5—C—H \\ \| \\ COOH—C—H \end{matrix}\right)$. A fahéjsav oxydálva benzoesavat és benzaldehydet alkot, brommal additiós termékeket ad. A fahéjsav az állati szervezetben hippursavvá, acetophenonná és phenyloxypropionsavvá alakul át és ezek a vizeletben mutatkoznak. A fahéjsav az erjedést gátolja. Az Aspergilus niger styrolt képez belőle.

Atropasav $(C_6H_5—C\lessdot^{COOH}_{CH_2})$. Mint az atropin bomlási terméke ismeretes. Isomer a fahéjsavval.

Ortho oxyfahéjsav. Két térisomer alakja ismeretes és pedig a

$$\begin{matrix} (2) \\ OH—C_6H_4—C—H \\ \quad\quad\quad\quad \| \\ \quad\quad\quad H—C—COOH \end{matrix}$$

cumarsav

és a

$$\begin{matrix} OH—C_6H_4—C—H \\ \quad\quad\quad\quad \| \\ \quad\quad\quad COOH—C—H \end{matrix}$$

cumarinsav

alakja.

A cumarinsav szabadon nem ismeretes, hanem egy belső anhydriddé, cumarinná alakul át:

$$\begin{matrix} (2) \\ C_6H_4OH—C—H \\ \quad\quad\quad\quad \| \\ COOH—C—H \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} C_6H_4—C—H \\ | \quad\quad \| \\ O—CO—C—H \end{matrix}$$

cumarin

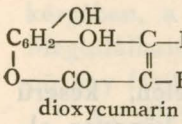
A cumarinsav sói azonban ismeretesek. A cumarsav állandó vegyület és vizet nem bocsát el magából. Ez a két sav nem egyéb, mint egy fahéjsav, ha a 2. carbon atommal még egy OH gyököt helyettesítettünk.

Cumarin $\begin{matrix} C_6H_4—C—H \\ | \quad\quad \| \\ O—CO—C—H \end{matrix}$. Hosszú tűket képez, amelyek nagyon kellemes szagúak és 67 C°-nál olvadnak. A Prunus maha-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

leb, az Asperula odorata, a török dohány kellemes szaga tőle ered. Előfordul továbbá a Melilotus officinalisban és a tonka babban. A parfumeriában szénaillat készül belőle.

A növényekben a di- és trioxycumarinnal glycosidák alakjában fordul elő. Az utóbbiak az aesculin, fraxin glycosidának képezik alkotórészeit. A tonka bab,*) az Asperula odorata és Melilotus officinalis a cumarint 1—1·5% mennyiségben tartalmazzák és belőlük elő is állítható. Mesterséges úton salicylaldehydből és natriumacetatból ecetsavanhydrid jelenlétében állítható elő:


dioxycumarin

$$OH—C_6H_4—\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}—H + CH_3COONa = \underset{\text{cumarinsavas natrium}}{OH—C_6H_4—CH=CH—COONa} + H_2O$$

A keletkezett cumarinsavas natriumból savval a cumarinsav felszabadul, azonban azonnal leválaszt egy molekula vizet és cumarin keletkezik belőle.

A cumarin előállítható salycilaldehyd és malonsav condensatiójával, amikor a hevítésnél cumarin képződés mellett szénsav válik le:

$$OH—C_6H_4—\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}—H + COOH—CH_2—COOH =$$
$$= OH—C_6H_4CH = CH—COOH + H_2O + CO_2$$

A p. cumarsav a Picea excelsa gyantájában fordul elő.

Kávésav [1, 3, 4. $(OH)_2=C_6H_3—CH=CH—COOH$]. Sárga monoklin prizmákat képez, amelyek forró vízben és alkoholban oldódnak. A kávécsersav glycosidában fordul elő, amely az Ilex paraguariensis leveleiben található meg. Szabad állapotban a Conium maculatumban fedezték fel. A vörösfenyő és a Pinus nigra sebgyantájában, azután a Cicuta virosában, a Taraxacum gyökereiben találták meg. Előállítható kávécsersavból, ha azt híg savakkal és lúgokkal főzzük, amikor is a glycosidából cukor és kávésav keletkezik. Mesterségesen protokatechualdehydből és natriumacetatból ecetsavanhydrid jelenlétében állíthatjuk elő:

$$(OH)_2=C_6H_3—\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}—H + CH_3COONa =$$
$$= (OH)_2=C_6H_3—CHOH—CH_2— COONa—H_2O =$$
$$= (OH)_2=C_6H_3—CH=CH—COOH$$

*) A tonka bab a Dipteryx odorata v. oppositifolia magja.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Ferulasav [CH_3—O—C_6H_3(OH)—CH=CH—COOH]. Ez a sav az előbbinek methylaetherje, szintén a Pinus nigra sebgyantájában található meg.

A trioxyfahéjsav [$(OH)_3$—C_6H_2—CH=CH—COOH] anhydridje a Daphne alpinában előforduló daphnetin.

AROMÁS OXYALDEHYDEK.

Salicylaldehyd (1, 2. $C_6H_4OH—C\overset{O}{\diagdown H}$). Színtelen, keserű mandulaszagú olaj, amely alkoholban és aetherben könnyen oldódik. $FeCl_3$-al ibolyaszínű reactiót ad. Oxydálva salicylsavat képez.

Az emlősök májában, lépében és tüdejében enzymek fordulnak elő, amelyek a salicylaldehydet részben salicylsavvá, részben pedig saligeninná alakítják át:

Ilyen enzym a *salicylase*.

$$2\left(OH—C_6H_4—C\overset{O}{\diagdown H}\right) + H_2O = \underset{\text{salicylsav}}{OH—C_6H_4—COOH} + OH—C_6H_4—CH_2OH$$

Előfordul szabadon a Spiraea ulmaria virágaiban. Azonkívül képződik a fűzek és a nyárfa fajok kérgéből, a salicyn nevű glycosidából, amely kénsav és $K_2Cr_2O_7$ hatása alatt salicylaldehydet képez, mivel a glycosidában lévő saligeninalkohol oxydálódik aldehyddé.

Előállításánál meta- és para modificatio is keletkezik. Az ortho- és para modificatio előállítható lúgos oldatban phenolból és chloroformból.

Protokatechualdehyd [3, 4. $(OH)_2=C_6H_3—C\overset{O}{\diagdown H}$ (1)] Szabadon nem fordul elő, csak aetherjei alakjában.

Előállítható a protokatechinből és chloroformból NaOH segítségével:

$$C_6H_3(OH)_3 + CHCl_3 + 3Na(OH) = 3NaCl + 2H_2O + (OH)_2=C_6H_3—C\overset{O}{\diagdown H}$$

Ez a vegyület vanilin és piperonál előállítására szolgál.

Vanillin [(1.) $HC\overset{O}{\diagdown}$—C_6H_3—O—CH_3 (3.)] $\underset{OH\ (4.)}{\diagdown}$. Színtelen, kellemes illatú kristályokat képez, amelyek forró vízben, aetherben és alkoholban könnyen oldódnak és 81 C°-nál olvadnak. A vanillin oxydálva vanilinsavat képez.

Ez a vegyület a Vanilla planifolia termésében (2%), azonkívül több más orchideában fordul elő, azonban nem az aetherikus olajban van feloldva, hanem a növényben mint kristályoso-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

dott réteg található meg. Újabban a burgonya kékszínű virágaiban fedezték fel. Előfordul azonkívül az Ilex-fajok leveleiben, az Avena sativa virágaiban és gyökerében, a szegfű, jácint, a Spiraea ulmaria aetherikus olajában, a Lupinus albus magjában, a Dahlia gumókban, a Sparga hajtásaiban, a Tilia-fajok friss kérgében, a burgonya héjában, a Larix decidua gyantájában. Megtalálható továbbá az elparásodott szövetekben és a legtöbb növény fásító anyagjaiban.

Az illatszer gyártásánál és a cukrásziparban használják. Nem mérges; a mégis előforduló mérgezéseket a fagylaltban lévő romlott fehérjék idézik elő. Az állati szervezet vanillinsavvá oxydálja. Úgy a vanillin, mint a natrium sója helyi érzéketlenítő tulajdonsággal bír.

Előállítható a vanilia terméséből, vagy pedig a fenyők kambiumából. A vanillából úgy állítjuk elő, hogy a porrá tört vanillát aetherrel kilúgozzuk és az aether oldatából a vanillint $NaHSO_3$-al távolítjuk el, amikor egy additiós vegyület keletkezik, amelyből kénsav és CO_2 segítségével szabadítjuk fel a vanilint. A vanilint azonkívül fiatal lúcfenyők kambiumából állítják elő, amely eljárást különösen a Harz-hegységben űzik. A kambiumban van a *coniferyn* nevű glycosida, amely az emulsin enzym hatása alatt hydrolyzál és glycosét, azonkívül coniferylalkoholt képez:

$$\underset{\text{coniferyn}}{CH_2OH-CH=CH-C_6H_3\begin{matrix}\diagup O-C_6H_{11}O_5\\ -O-CH_3\end{matrix}} + H_2O =$$

$$= C_6H_{12}O_6 + \underset{\text{coniferylalkohol}}{CH_2OH-CH=CH-C_6H_3\begin{matrix}\diagup OH\\ -O-CH_3\end{matrix}}$$

A keletkezett coniferylalkohol már a levegő oxygenje által oxydálódik vanillinné, azonban az oxydatiót rendesen kénsav és $K_2Cr_2O_7$ segítségével eszközlik.

Mesterséges úton a vanillin eugenolból készül, mely alkoholos kálilúg hatása alatt isoeugenollá alakul át, ebből pedig kénsav és $K_2Cr_2O_7$ hatása alatt vanillin keletkezik.

Helyotropin $\left(\overset{\diagup\!\!\diagup O}{C}-H-C_6H_3 \quad \begin{matrix}O\\ <O>\end{matrix} CH_2\right)$ Fehér kristályos test, amely nagyon kellemes szagú; alkoholban, aetherben és forró vízben könnyen oldódik. A protokatechumethylen aetherjével és a vanillinnel együtt fordul elő. Ki van mutatva a Heliotropium peruvianum virágaiban.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Az illatszer és a szappan gyártásánál használják.

***l* adrenalin** $[(\overset{1.\ 2.}{OH})_2C_6H_3—\overset{4.}{C}HOHCH_2—NH—CH_3]$. Az *l* adrenalin a véredényeket összehúzza és ezért a vérnyomás emelkedik. Befecskendezve az egyes testrészeket egészen vérteleníti. A nervus sympaticus specificus izgatója. A *d* adrenalin már nem bír ezzel a physiologiai tulajdonsággal. Az *l* adrenalinnak az állati szervezetben fontos szerepe van, mert a máj sejtjeit arra kényszeríti, hogy a benne felhalmozott glycogent cukor alakjában a vérnek adja át, amely ezt felhasználja.

A mellékvesében fordul elő és annak hormonját képezi. Ma már mesterségesen állítják elő, amely esetben *suprenanin* a neve. A természetes adrenalin activ vegyület, a mesterséges pedig racemikus inactiv.

Mikro-kristályos test, amely oxydálva protokatechu savat ad. Oldata vaschloridtól zöld színű lesz, amely szín Na_2CO_3 hatására vörös színné változik.

KÉTÉRTÉKŰ PHENOLSAVAK.

Az oxybenzoesav ortho-, meta- és para modificatióban fordul elő. Az ortho alak a salicylsav.

Salicylsav $(\overset{(1)}{OH}—C_6H_4—\overset{(2.)}{C}OOH)$. Kissé édes, fehér kristályokat képez, amelyek hideg vízben nehezen, forró vízben, alkoholban és aetherben könnyen oldódnak. Óvatosan hevítve sublimál, hirtelen hevítéssel azonban phenolra és CO_2-re bomlik.

Phenolos és savas tulajdonságú. Bázikus, savanyú és közömbös sókat alkot. A meta- és para oxybenzoesavtól abban különbözik, hagy mészvízzel calciumsalicylatot $(C_6H_4\langle^{O}_{COO}\rangle Ca)$ képez, amire a másik két isomer képtelen. Kíváló fertőtlenítő szer, azonkívül a csúzos bántalmakra jó hatással bír, nagyobb mennyiségben alkalmazva azonban erős fülzúgást idéz elő. Natrium sóját is gyógyszernek alkalmazzák. A gyógyászatban használt közönséges leszármazottai a *salol* és az *aspirin*.

A salicylsav szabad állapotban a növényekben csak igen kis mennyiségben fordul elő. Így a Jucca leveleiben és szárában, a Spiraea ulmaria gyökerében, termésében, zöld részeiben és virágában, azután a földieperben, a Rubus idaeus gyümölcsében, különböző Passiflorák leveleiben. Sokkal nagyobb mennyiségben fordul elő a salicylsav, mint a salicylsavas methylester,

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

amely cukorhoz kötve a *gaultherin glycosidát* és a *salicyn glycosidát* képezi:

$C_6H_{11}O_5—O—C_6H_4—CO—O—CH_3$ (gaultherin) $\qquad$ $C_6H_{11}O_5—O—C_6H_4—CH_2—OH$ (salicyn)

Az első a Betula lenta kérgében, a másik a Salixok kérgében, Spiraeák virágában fordul elő. Majdnem tiszta salicylsavas methylester a gaultheriaolaj, amelyet a Glautheria procumbens zöld részeiből destillatióval nyernek. A salicylsavas methylester megtalálható továbbá a bükk csiráinak hypokotyljában, az Acacia Farnesiana, Ac. Caveniából nyert cassia virágolajban, a Thea leveleiből nyert olajban, a Viola tricolor aromás olajában.

Előállítható a salicynból, ha azt *salicaze* (emulsin) enzym hatásának tesszük ki, amikor cukor és saligenin keletkezik:

$$\underset{\text{salicynglycosida}}{CH_2OH—C_6H_4—O—C_6H_{11}O_5} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + \underset{\text{saligenin}}{OH—C_6H_4—CH_2OH}$$

A saligenin oxydálva salicylsavvá alakul át.

Mesterséges úton a *Kolbe* synthezissel állítjuk elő. Natronlúg és phenol *phenolnatriumot* képeznek, amelyet jól megszárítva 110 C°-ra melegítünk, miközben Cl_2 gázt vezetünk rajta keresztül. Ekkor phenolnatriumcarbonat keletkezik, amely hevítve intramolekuláris változás miatt salicylsavas sót ad:

$$C_6H_5OH + NaOH = C_6H_5ONa + H_2O$$
$$C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_5O—COONa$$
$$C_6H_5OCOONa = OH—C_6H_4—COONa$$

A salicylsavas só phenolnatriummal újból reagál, egybázikus sót képezvén:

$$OH—C_6H_4—COONa + C_6H_5ONa = C_6H_4ONa—COONa + C_6H_5OH$$

amelyből savak segítségével a salicylsav leválasztható:

$$ONa—C_6H_4—COONa + 2HCl = 2NaCl + OH—C_6H_4—COOH$$

Ez a sav még orthokresolból is előállítható, ha azt kálilúg és PbO_2 segítségével oxydáljuk; azonkívül cumarinból és indigóból nyerhető, ezeknek KOH-al való olvasztása útján.

A salicylsav alkoholos oldata $FeCl_3$-al ibolyaszínű reactiót ad. Hydroxylaminnal jól kristályosodó hydroxamsavat képez:

$$\underset{\text{hydroxamsav}}{OH—C_6H_4—COOH + NH_2OH = H_2O + OH—C_6H_4—CO—N—H—OH}$$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Salol ($\overset{1.}{O}H—C_6H_4—CO—\overset{2}{O}—C_6H_5$). Salicylsavból készül, ha azt 220 C°-ra hevítik. Vízben oldhatatlan kristályokat képez, amelyek a hevenycsúznál használatosak:

$$\begin{matrix} OH—C_6H_4—COO\boxed{H} \\ \boxed{COO}H—C_6H_4—\boxed{OH} \end{matrix} \quad -CO_2—H_2O = \underset{\text{salol}}{OH—C_6H_4—CO—O—C_6H_5}$$

A salol a gyomrot változatlanul hagyja el és csak a bélben bomlik salicylsavra és carbolsavra, pankreas ferment és bélbacteriumok hatása alatt, ezért a gyomor nyálkahártyáját nem támadja meg. Csúzra nincs olyan jó hatása, mint a salicylsavnak.

Aspirin ($\overset{1.}{COOH}—C_6H_4—O—\overset{2.}{CH_3}CO$). Vékony tűket képez, amelyek 135 C°-nál olvadnak; alkoholban és aetherben könnyen oldódnak. Vizes oldata $FeCl_3$-al ibolyaszínű reactiót ad. Kitünő lázellenes szer, amely csak a bélben bomlik componenseire és ezáltal a gyomrot nem bántja.

A p oxybenzoesav. A Bignonia catalpa hüvelyeiben fordul elő. Ennek methylaetherje az ánizssav, amely különböző aetherikus olajokban található meg.

AROMÁS ALKOHOL SAVAK.

Az oxymethylbenzoesav ortho alakja ($\overset{1.}{COOH}$-C_6H_4-$\overset{2.}{CH_2}OH$) egy molekula vizet veszítve, *phtalidet* képez, amely a phtaleinnek kiinduló vegyülete.

Mandulasav ($CHOH—C_6H_5—COOH$). Fényes kristályokat képez, amelyek vízben oldódnak. Az amygdalin bomlásánál keletkezik. *Rosenthaler* szerint *emulsin* enzym hatása alatt benzaldehydből és cyanhydrogenből képződik, ezt megelőzően azonban egy cyanhydrin keletkezik:

$$C_6H_5COH + HCN = C_6H_5CH—OH—CN$$

Ha a cyanhydrint elszappanosítjuk, akkor mandulasav képződik:

$$C_6H_5CHOH—CN + 2H_2O = NH_3 + C_6H_5CHOH—COOH$$

A Sambunigrin glycosidában fordul elő.

A mandulasav activ vegyület, synthetikus úton racemikus inactiv, emulsin hatása alatt *l* mandulasav keletkezik. Ha azonban chinint vagy chinidint használunk mint katalyzátort a man-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

dulasav nitril synthezisénél, akkor *d* és *l* mandulasavat nyerhetünk.

A racemikus alakból a *Penycillum glaucum* a jobbra forgatót, a *Saccharomyces ellipsoideus* pedig a balra forgatót választja le.

DYOXYSAVAK.

Jellemző reájuk, hogy a carboxyl csoport mellett még két OH gyököt tartalmaznak.

Protokatechusav $[(\overset{3.\ 4.}{OH})_2—C_6H_3—\overset{1}{COOH}]$. Forró vízben és alkoholban könnyen oldható kristályokat képez. Vizes oldata $FeCl_3$-al zöldszínű reactiót ad, amely Na_2CO_3 hatására megkékül és végre vöröbe csap át. Erős reducáló szer, amely hevítve pyrokatechinre és CO_2-re bomlik.

Előfordul az Illicium religiosum és Illicium verum termésében, továbbá az Aethusa cynapiumban.

Előállítható katechu, benzoegyanta, chinasav, vagy eugenolból, ha ezeket KOH-al olvasztjuk.

Synthetikusan pyrokatechinből és ammoniumcarbonatból állítják elő:

$$C_6H_4(OH)_2 + (NH_4)_2CO_3 = (OH)_2—C_6H_3COOH + 2NH_3 + H_2O$$

Ennél az eljárásnál azonban 1, 2, 3 protokatechusav is keletkezik.

Nyerhető továbbá még csersavakból és humusz anyagokból is.

Orsellinsav $[\overset{5.}{CH_3}—C_6H_2(\overset{1.\ 3.}{OH})_2—\overset{4.}{COOH}]$. Különböző zuzmókban, így a Rocella tinctoriában fordul elő. Hevítve vagy alkaliákkal főzve CO_2 képződés mellett *orcyn*, levegő és ammonia hatása alatt *orcein* keletkezik belőle, amely utóbbi az orzeille festékeknél valamikor nagy szerepet játszott.

TRIOXYSAVAK.

Gallussav $[(\overset{3.\ 4.\ 5.}{OH})_3—C_6H_2—\overset{1.}{COOH}]$. Finom tűket képez, amelyek forró vízben, alkoholban és aetherben könnyen oldódnak. Alkalikus oldata könnyen oxydálódik és megbarnul. Hevítve pyrogallolt és CO_2-ot ad. $FeCl_3$-al fekete kék csapadékot ad. Enyvoldatokból nem csapja ki az enyvet s ebben különbözik a tannintól. Ezüst- és aranysókból a fémeket leválasztja. Alkáli

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

sói könnyen bomlanak a levegő oxygenjének hatása alatt, humuszszerű anyagok képződése mellett.

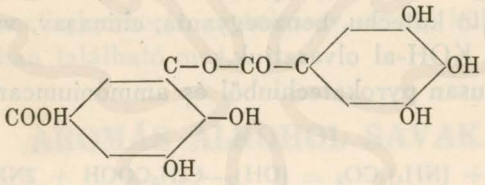
Sok cserzőanyag híg savakkal főzve hydrolyzál és gallussavat választ le épúgy, mint a tannin, amely a gubacsban előforduló enzym hatása alatt szintén gallussavat választ le.

Szabad állapotban előfordul a sumachban, a tea leveleiben, kötött állapotban azonban a tanninféle cserzőanyagoknak főalkotórészét képezi. Ezekből a tanninokból enzymek felszabadítják és így mellettük szabad állapotban is előfordul.

Synthetikusan bromprotokatechusavból állítható elő, ha azt KOH-al olvasztjuk:

$$\overset{5.\ 3.\ 4.}{Br(OH)_2}—C_6H_2—\overset{1.}{COOH} + KOH = KBr + (OH)_3—C_6H_2COOH$$

Két molekula gallussav egymással esterszerűen kapcsolódhat és egy *depsidet* képezhet. Ilyen depsidek a phenolcarbonsavaknál fordulnak elő, ahogy ezt *E. Fischer* nagyszerű munkálatai mutatják. Ilyen depsid a *m digallussav*, melynek vizes oldata enyvoldatból kicsapja az enyvet:



A *m* digallussav gyöke különböző cukrok OH csoportjaihoz kapcsolódhat; a keletkezett vegyületek csersav tulajdonságokkal bírnak és a különböző gubacsokban előforduló tanninokhoz nagyon hasonlítanak. Ha pedig a gallussav OH gyökeivel kapcsolódik a cukorhoz, akkor *phenol glycosidákat* kapunk. Ilyen pld. a *glycosidagallussav* [$C_6H_{11}O_5—O—C_6H_2(OH)_2—COOH$].

CSERSAVAK (CSERZŐ ANYAGOK).

A növényvilágban nagyon el vannak terjedve a gallussavhoz közel álló csersavak, amelyek a fehérjéket és a hozzájuk hasonló vegyületeket oldataikból kicsapják; de jellemző reájuk, hogy a könnyen romló állati bőrt olymódon alakítják át, hogy az a rothadásnak ellenáll, azonkívül még ruganyossá lesz; műszakilag mondva a cserzőanyagok a bőrt megcserzik.

Csersavak tulajdonságai: Ezek gyenge savak, mivel szénsavas alkáliákból a széndioxydot kihajtják. Vizben és

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

alkoholban könnyen oldódnak, nem kristályosodnak és erős összehúzó tulajdonságokkal bírnak. Úgy az anorganikus, mint az organikus bázisokkal sókat képeznek. 0·5%-os fehérje oldattal, alkaloid oldatokkal, 5% coffein oldattal fehér és 5% osmium oldattal fekete csapadékot adnak. Ammonium molybdenattal szintén csapadék keletkezik. A $FeCl_3$-al szemben eltérően viselkednek, egyszer kékes-, máskor pedig zöldszínű csapadékot adnak. Kék csapadékot a tannin és a tölgyfakéregből nyert, de különösen a pyrogallol tartalmú csersavak adják, míg az Ulmusokban, Salixokban, chinakéregben előforduló csersavak zöld csapadékot adnak. A csersavak vassókkal *téntát* alkotnak és ez a jelenség magyarázza a bor megfeketedését, ha azt vastartalmú ásványvízzel keverjük. Ólomacetattal és rézcarbonattal szintén csapadékot adnak és ilymódon a csersavak egymástól megkülönböztethetők. A cserzőanyagok nagy része $K_2Cr_2O_7$-al sötét csapadékot ad, hasonlóan a bromvíz is kicsapja a cserzőanyagokat.

Chemiailag a csersavak lehetnek phenolcarbolsavak esterjei phenolcarbonsavakkal vagy más oxysavakkal, azután gallussav vagy digallussav esterjei cukrokkal (pld. a tanninok), tartalmazhatnak továbbá ellagsavat, amely szintén cukrokhoz kapcsolódik. Ezek a cserzőanyagok könnyen hydrolyzálnak, ellentétben azokkal a cserzőanyagokkal, amelyek phloroglucint és legtöbbször pyrokatechint tartalmaznak; ezekben azonban a gyökök nem az O-n keresztül kapcsolódnak, hanem carbon atomokon keresztül. Ezek a cserzőanyagok a katechin csoportot képezik és nagyon energikus közbelépésre van szükség, hogy alkotórészeikre bomoljanak szét. *Freudenberg* ezen csersavakat condensált csersavaknak nevezte; közéjük sorozhatók a tölgy-, gesztenyekéreg-csersavak, amelyek szerkezete még teljesen ismeretlen.

Jellemző a csersavakra, hogy destillálva egyesek pyrogallolt, mások pyrokatechint adnak. Vannak csersavak, amelyek savakkal főzve gallussavon kívül festékanyagokat: *phlobaphenéket* adnak. Ezek a phlobaphenek már a fa kérgében keletkeznek, ahol a sejtnedvben feloldott csersavat a sejtmembran felszívja, amely alkalomnál a csersav bomlik és phlobaphen festőanyag keletkezik. Így képződik a tölgyfa kérgében a tölgyvörös, a chinafa kérgében pedig a chinavörös festék.

Ezek a phlobaphent adó kéregcserző anyagok különösen jól cserzik a bőrt.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Előfordulásuk: A csersavak a növények legkülönbözőbb részeiben fordulnak elő. Ugyanazon növénynél a csersavmennyiség függvénye a földrajzi szélességnek, mert a délebben fekvő ugyanazon növény csersavtartalma sokkal nagyobb. A növényi származású gubacsokon kívül a legtöbb csersav a fák kérgében található, ahol a gyantákkal és aromás olajokkal együtt fordul elő. A mi földrajzi szélességeinkben egyes kérgek csersavtartalma *Ebermayer* szerint a következő: A legtöbb tölgyfakéreg 16—20%, idős kéreg 7—9%, fiatal lúckéreg 8—10%, nyírfakéreg 4—6%, vörösfenyőkéreg 6—8%, szilkéreg 4—5% és végül a bükkfakéreg 3—4% csersavat tartalmaz. A melegebb égöv alatt növő Eucalyptus, Acacia, Ceratonia fajok kérgében egész 50%-ig terjedő mennyiségű csersav található. A kéregben előforduló csersavak physiologiai csersavak és élettani szerepük még nincs tisztázva, noha tudjuk, hogy a levelekben képződnek és már az assimilationál szerepelnek. Ha a levélben már kifejlődtek, akkor épúgy, mint a tartalék tápanyagok, vándorlásnak indulnak és legnagyobbrészt a kéregben, sokkal kisebb mennyiségben pedig a fában és a gyökérben rakódnak le. Míg a keményítő a rügyfakadásnál a rügyekhez vándorol, addig a cseranyagok a helyükön maradnak. Egyes fafajokban a gesztbe is lerakódnak a csersavak, így a tölgyben, akácban, vörösfenyőben, égerfában, de különösen a trópikus vidékekről származott színes fákban, ahol a fák színe sokszor ezeknek a cserzőanyagoknak bomlási termékeiből ered.

A legtöbb cserzőanyag azonban a különböző gubacsokban lelhető fel. Ezek a képződmények pathologiai eredetűek; vannak ugyanis gubacsdarazsak, amelyek a tölgy, vagy más növények leveleit megszúrják. A tojásokból kikelő lárvák a növényi részek szöveteit izgatják, minek folytán tekintélyes nagyságú kidudorodások keletkeznek, amelyek azután mint gubacsok ismeretesek. A meleg éghajlatú gubacsok sokkal több csersavat tartalmaznak, mint a mi tölgygubacsaink. Így míg a chinagubacs, amely a Rhus semialatán keletkezik, 70—77% csersavat, az allepoi gubacs, amely a Quercus infectorián képződik, 55%, a déleurópai és délmagyarországi gubacsok 25—30%, addig az északibb vidékekről származó tölgygubacs csak 10—15% csersavat tartalmaz. Ha a darazsak nem a leveleket, hanem a fiatal tölgymakkot szúrják meg, akkor szintén ilyen dudorodások keletkeznek. Érdekes, hogy míg a Quercus pedunculatánál inkább a

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

makkot támadják meg, addig a Quercus sessilifloránál többnyire a levelekre mennek.

Egyes növényeknél a levelekben is felhalmozódhatik nagyobb mennyiségű csersav, így pld. a tealevelek 25% csersavat tartalmazhatnak. A balkán félszigeten különösen szerpentin kőzeteken nagyon el van szaporodva a Rhus cotinus, amelynek fiatal hajtásai, termése, de különösen levelei sok csersavat tartalmaznak. Ezeket a leveleket megszárítják és megőrlik és így kerülnek „sumach" név alatt forgalomba; 12—18% csersavat tartalmaznak és különösen a safianbőr cserzésénél használják fel.

Bőrcserzés. Az állati bőr három részből áll: az epidermisből, a zsírrétegből és a kutikulából. Cserzésre csak a kutikula réteg jöhet számításba, azért a másik két réteget eltávolítják azáltal, hogy vízben bizonyos fokig rothasztják. Az ilymódon kezelt kutikulát nagy edényekben rétegekbe rakják úgy, hogy két kutikula réteg közé finoman őrölt tölgykéreg kerül. Ha az edény bőrrel van tele, úgy vizet öntenek reá és az egészet 8—10 hétig állni hagyják. Most a bőrőket kiveszik, újból törgyfakérget tesznek közéjük és ezt az eljárást két éven keresztül ismételik. Ekkor a bőr ki van cserezve, hajlékony lesz és a rothadásnak ellenáll. Hogy a bőr eléggé ki van-e cserezve, az ecetsavval határozható meg, mert még nem egészen kicserzett bőr ecetsav hatása alatt megduzzad. A bőrnek a cserzésre beálló chemiai megváltozása még nincs egészen tisztázva, lehetséges, hogy a csersav és a bőrfehérje között vegyület keletkezik, de állítólag a levegő O_2-je is közreműködik és így egy oxydatiós folyamatról is lehet szó.

A kérgekből, gubacsokból kivonatokat készítenek és pedig úgy, hogy a kérget 50 C°-os vízzel kilúgozzák, légüres térben sűrítik és kevés antiseptikus anyagot adnak hozzá, hogy el ne romoljék. Az antiseptikum hozzáadása azért történik, mivel a cseranyag kioldásával egyúttal a *tannase* enzym is kioldódik, amelynek hatása alatt a csersavak hydrolyzist szenvednek és komponensekre bomlanak.

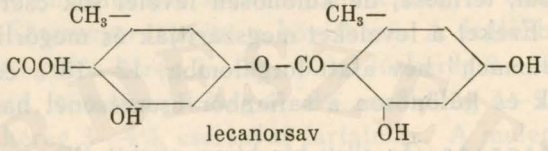
A csersavak biologiai hatása abban nyilvánul, hogy ízük miatt a parasitákkal szemben védik a növényt, physiologiai szerepük pedig abban áll, hogy a velük kapcsolt cukrokat a növény tápanyagul használhatja fel.

Palladin szerint a cserzőanyagok a növényben hydrolyzist szenvednek és könnyen oxydálható chromogeneket alkotnak, amelyek a növények lélegzésénél játszák a főszerepet. Az is lehetséges, hogy a cserzőanyagok a plazma falának permeabilitusának változásánál is közreműködnek.

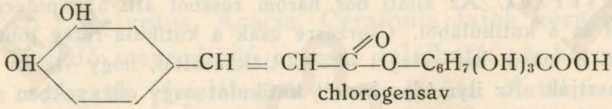
© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Hydrolyzáló csersavak.

Depsidek. Ezek csersavak, amelyek különböző carbon- és oxysavak esterjei. Ilyen cserzőanyagok különösen zuzmókban fordulnak elő, mint pld. a lecanorsav, amely az orsellinsav depsidje, továbbá a chlorogensav, mely a kávé- és a chinasav depsidje. A chlorogensav a kávébabban található meg.



lecanorsav



chlorogensav

Tanninok. Színtelen, amorph porok, amelyek alkoholban és vízben könnyen oldódnak; összehúzó tulajdonságokkal bírnak. Ferrichloriddal még híg oldatban is gallusténtát képeznek. Híg savakkal főzve glycoséra és gallussavra bomlanak.

A tanninok különböző gubacsokban fordulnak elő és ezekből elő is állíthatók. A zúzott gubacsokat aetherrel és alkohollal extrahálják és választótölcsérben vízzel keverjük. A vizes oldatot a választótölcsérből kiengedik, légüres térben bepárolják és a kapott nyers tannint beszárítják.

E Fischer munkálatai alapján ma már a szerkezetéről is elég tiszta képünk van és tudjuk, hogy egyes gubacsok más és más szerkezetű tannint tartalmaznak. A chinai tannin a Rhus semialata gubacsaiban keletkezik, többször galloylált glycose keverékéből áll. A glycoseban az öt OH-gyök gallussav, m. digallussav, esetleg trigallussavval van lekötve. Átlagosan egy cukormolekulára kilenc gallussavgyök számítható. A török tanninban szintén galloylált glycose keverékkel állunk szemben, de a cserzőanyag még inhomogenabb, mint a chinai tannin. A török tanninban gallussavon kívül ellagsav is előfordul, amely a tanninban glycosid módjára kapcsolódik. A török tanninban egy molekula glycoséra 5—6 molekula gallussav esik. Mivel azonban két gallussavgyök egymással para állásban is kapcsolódhatik s minthogy a kapcsolódás α vagy β glycosehoz történhat, több isomeria léphet fel a tanninokban.

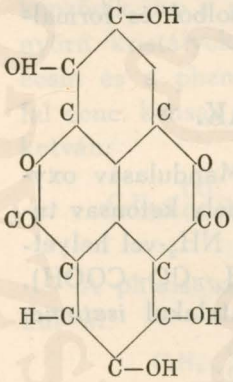
E. Fischernek sikerült mesterséges úton előállítani vegyületeket, amelyekben glycosehoz 1, 3, 5 gallussavgyököt, azután

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

5 digallussavgyököt kapcsolt; ezek a galloyl- és digalloylglycosék. E vegyületek vizsgálatánál kitűnt, hogy már a trigalloylglycose a jellegzetes csersav reactiókat adja, úgy szintén a penta galloyl- és a penta digalloylglycosék, míg a monogalloylglycosék azt nem adják. Egy ilyen monogalloylglycose azonos a chinai Rhabarberben előforduló glycogallinnal, míg a hamamelli tanninban egy digalloylglycose kapcsolódik egy ismeretlen cukorhoz. A keletindiai myrobalanokban előforduló chebulin csersav szintén glycoseból áll, amelyhez egy ismeretlen összetételű sav és két gallussavgyök kapcsolódik.

A mesterséges penta digalloylglycosékat összehasonlítva a chinai vagy a török gubacsból kapott tanninnal, azt látjuk, hogy egymáshoz nagyon hasonlítanak és így valószínű, hogy a természetes tanninok különböző digalloyl- és galloylglycosék keverékéből állanak.

Ellag csersavak. Ezek a csersavak az ellagsavat tartalmazzák, de nem tudjuk még, hogy az ellagsav milyen módon kapcsolódik a cukrokhoz, vagy más oxysavakhoz. Ilyen cserzőanyag a Punica granatumban, azután a Caesalpinia coriaria és a Carpinus betulus leveleiben fordul elő. A kötött ellagsav kimutatható KNO_2 segítségével, amikor gyenge sósavas oldatban rózsavörös színreactió keletkezik, amely indigókék színbe megy át.



Condensált cserzőanyagok.

Catechin cserzőanyagok. Ezek a cserzőanyagok rendesen a phloroglucin magot tartalmazzák és egy második gyököt, amely legtöbbször a pyrocatechin. A catechin cserzőanyagok anyavegyülete a catechin, amelyről a flavonoknál lesz majd szó. A catechin cserzőanyagok phlobapheneket alkotnak. Ide tartoznak a tölgy kérgében és fájában előforduló cserzőanyagok, azután a quebracho cserzőanyag és a china csersav.

Ismeretlen szerkezetű cserzőanyagok. Ezek a cserzőanyagok valószínűleg catechint tartalmaznak, mert kálilúggal olvasztva phloroglucint és pyrocatechint adnak. Ide tartoznak a phlobapheneket adó cserzőanyagok, pld. a tölgykéreg csersavak, a tölgy fájában lévő csersav, azután a Quercus

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

pedunculata leveleiben és a Castanea vesca fájában előforduló csersav. A Quercus pedunculata kérgének cserzőanyaga kálilúggal olvasztva protocatechusavat, pyrocatechint, phloroglucint ad. A Quercus pedunculata leveleinek csersavja nagyon kevés gallussavat, de sok ellagsavat, továbbá egy ismeretlen szerkezetű csersavat tartalmaz. A tölgy fájának csersavja több gallussavat tartalmaz, mint a kéreg csersav. A kéreg csersav könnyen vörös festékké alakul át. A Castanea vesca fájából nyert csersav sok ellagsavat, azután gallussavat és glycosét tartalmaz. A tannase-enzym hatása alatt egy ismeretlen csersav válik le, amely hasonlít a Quercus pedunculata leveleiből nyert ismeretlen szerkezetű csersavhoz. A gesztenyefa csersavja nem alakul át vörös festékké.

Legújabban az ipar mesterséges cserzőanyagokat állít elő, amelyek phenolsulfosavakból vannak felépítve és amelyek szerkezete nagyon hasonlít a depsidekre. Ilyen cserzőanyagok *neradol* név alatt jönnek forgalomba és nyers kresolból és formalaldehyd condensatiójával készülnek.

EGYBÁZIKUS KETONSAVAK.

Benzoylhangyasav (C_6H_5—CO—COOH). Mandulasav oxydatiójánál keletkezik. Lassan sűrűsödő olaj, amely ketonsav tulajdonságú. Ha a phenylgyökben egy H atomot NH_2-vel helyettesítjük, keletkezik az *isatinsav* (NH_2—C_6H_4—CO—COOH), amely hevítve egy molekula vizet veszít és átalakul *isatinná*. Ez a természetes indigónak alkotórésze.

$$NH_2—C_6H_4—CO—COOH = H_2O + C_6H_4<\overset{NH}{CO}>CO$$

isatin

KÉTBÁZIKUS AROMÁS SAVAK.

A benzolból három isomer aromás dicarbonsav keletkezhetik. Ezek a phtalsav, az isophtalsav és a terephtalsav.

Phtalsav ($\overset{2.}{COOH}$—C_6H_4—$\overset{1.}{COOH}$). Rövid prizmákban kristályosodik, amelyek forró vízben, aetherben és alkoholban könnyen oldódnak és 196—199 C^0 között olvadnak. Mésszel hevítve elveszíti az egyik, azután pedig a másik carboxyl csoportot, benzolt képezvén.

Orthoxylol oxydatiójánál képződik, ha azt $KMnO_4$, vagy

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

HNO_3 segítségével oxydáljuk. $K_2Cr_2O_7$ ebben az esetben nem alkalmazható oxydáló szerűl, mivel ez a vegyületet szétroncsolja. Iparilag a phtalsav naphtalinból készül, ha azt vagy $K_2Cr_2O_7$, vagy pedig conc. H_2SO_4 és $HgSO_4$ segítségével oxydáljuk. Maga a concentrált kénsav is oxydálja a naphtalint, de $HgSO_4$ hiány esetén nagyon kevés phtalsav keletkezik. Hogy a $HgSO_4$-nak mi a szerepe, még nincs tisztázva:

$$C_{10}H_8 + 4O_2 + HgSO_4 = COOH—C_6H_4—COOH + 2CO_2 + \\ + HgO + SO_2 + H_2O$$

Ennél a reactiónál azonban a phtalsav legnagyobb része a hevítés miatt egy molekula vizet veszít és phtalsavanhydriddé alakul át:

$$COOH—C_6H_4—COOH = H_2O + C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}O$$

phtalsavanhydrid

Leszármazottai közül fontos a phtalsavanhydrid, amely úgy képződik, ha a phtalsavat olvadási pontján túl hevítjük Gyönyörű kristályokat képez, amelyek 128 C°-nál olvadnak. Az eosin és a phenolphtalein festékek belőle készülnek. Phenollal conc. kénsav jelenlétében condensálódik, phenolphtaleint alkotván:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}O + 2C_6H_5—OH = H_2O + C_6H_4{<}\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_4OH\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}$$

phenolphtalein

A phtalsavanhydrid ammoniával hevítve phtalimiddé alakul át:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}O + NH_3 = H_2O + C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}NH$$

phtalimid

Az imidből készítik az anthranylsavat az indigó gyártásánál.

Az iso, és terephtalsav a megfelelő meta- és paraxylolokkal állítható elő. Nem alkotnak anhydridet. A terephtalsav Ba sója vízben nehezen, míg az isophtalsavé könnyen oldódik.

HATBÁZIKUS AROMÁS SAVAK.

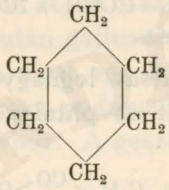
Mellitsav $[C_6—(COOH)_6]$. Apró tűkben kristályosodik, amelyek alkoholban és vízben oldódnak. Ennek a savnak alumínium sója a barnaszénben fordul elő mézkő alakjában $[Al{\equiv}(COO)_3—C_6—(COO)_3{\equiv}Al)$. A mellitsav előállítható, ha graphitot vagy faszenet $KMnO_4$ segítségével oxydálunk.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

HYDROAROMÁS VEGYÜLETEK.

Hexamethylen leszármazottak.

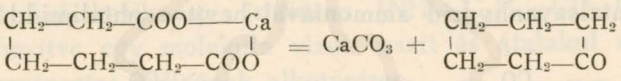
Ha benzol gőzöket hydrogengázzal keverve finoman elosztott nickelpor felett vezetünk, akkor a nickel katalytikai hatása miatt a benzol hat hydrogen atomot vesz fel és hexamethylenné alakul át. Ez a vegyület a hydroaromás csoportnak első tagja és derivátjai a kaukázusi petroleumban mint naphtenek fordulnak elő; azonkívül a növényi aromás olajokban előforduló terpenek és kámphorok vázát képezi.



hexamethylen

A C_6H_{12}-ben a carbon és hydrogen atomok CnH_{2n} arányban fordulnak elő és dacára ennnek, mégis telített vegyület benyomását teszik. Ez nem magyarázható mással, mint hogy a carbon atomok a hexamethylenben cyklusosan kapcsolódnak és pedig úgy, hogy egy carbon atom négyértékűsége közül kettő carbonokhoz, kettő pedig hydrogenekhez kapcsolódik.

A hydroaromás vegyületek előállíthatók kétbázisú hét carbon atomot tartalmazó zsírsav Ca sójának destillatiója által, amikor $CaCO_3$ leválása mellett egy hydrocyklusos keton keletkezik, amelynek reductiója által a hydroaromás carbonhydrogen áll elő:



pymelinsavas calcium — ketohexamethylen

A ketohexamethylen reductiója olymódon történik, hogy a CO csoport először CHOH csoporttá alakul át, amely HJ-vel kezelve az OH gyököt jóddal cseréli fel, amely már könnyen kicserélhető hydrogennel.

A hydroaromás vegyületek könnyen adnak benzol származékokat; így füstölgő kénsav hatása alatt benzolsulfosavak, oxydáló szerek segítségével pedig benzolcarbonsavakat adnak.

Hexamethylen (C_6H_{12}). A hexamethylen víztiszta, petroleumszagú folyadék, amely 80 C°-nál forr és azért a 80·4 C°-nál forró benzoltól fractionálással nem választható el, hanem csak concentrált HNO_3 segítségével, mivel ez a benzollal nitrobenzolt alkot, amely a salétromsav feleslegében feloldódik, ezzel szemben a C_6H_{12} oldhatatlan marad.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Előfordul a kaukázusi és a galiciai petroleumban. Az előbb említett előállítási módokon kívül ez a vegyület előállítható aliphás dibromidokból, ha őket fémes Na-al kezeljük:

$$CH_2Br—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2Br + 2Na = 2NaBr + C_6H_{12}$$

Ha C_6H_{12}-ben egy H atomot helyettesítünk halogen atommal, akkor csak egy halogen vegyület képződik, két halogen kicserélése esetén már két geometriai isomer vegyületet kapunk, mert a C_6H_{12}-ben a 12 hydrogen atom elhelyezkedését úgy képzeljük, hogy a hat atom a carbon atomok síkja felett, hat pedig a sík alatt foglal helyet.

Most aszerint, hogy a két halogen a sík egyik oldalán, vagy a sík mindkét oldalán foglal-e helyet, megkapjuk az isomer disubstitutiós termékeket.

$\frac{Br.Br}{A}$ I. $\frac{Br}{Br}$ A II.

Az ábrában A jelzi a carbon atomok síkját, I. a cis, II. pedig a trans alakot mutatja. A trans alaknál azonban még egy tükörkép isomeriát tételezhetünk fel. A cis modificatio nagyon labilis és sósavval hevítve könnyen stabil, trans modificatióvá alakulhat át.

Chinit (4. OH—C_6H_{10}—OH 1.). Cis és trans alakban ismeretes.

Quercit [$C_6H_7(OH)_5$]. Két activ és egy inactiv, nem bontható alakban ismeretes. Előfordul a tölgymakkban és a tölgykéregben, azután a csersavban mint *d* quercit a cukrokat kíséri. Megtalálható végül a Chamaerops humilis leveleiben. Az erjesztő gombák nem támadják, a tejsavas bacteriumok gyengén erjesztik és egyes bacteriumok alkalikus oldatban alkohol képződése nélkül vajsavat képeznek belőle. Az Aspergillus fajok számára a quercit carbon tápanyag. Édes kristályok. Egyes bacteriumok pyrogallollá oxydálják.

Inosit [$C_6H_6(OH)_6$]. Cis és trans modificatióban ismeretes, a trans modificatio *d* és *l* alakú lehet, dacára, hogy a vegyületben hiányzik az asymmetrikus carbon atom. Az optikailag activ inosit szerkezete $\frac{OH}{OH\ OH\ OH\ OH\ OH}$ vagy $\frac{\quad\quad OH}{OH\ OH\ OH\ OH\ OH}$. Az insitok nagyon el vannak terjedve a növényvilágban, ahol szabadon, vagy aether alakban fordulnak elő. Édes ízük miatt valamikor a cukrokhoz számították és mivel a szívizomban találták meg, izomcukornak nevezték el. A syn, nem racemikus, inactiv modificatio az, amely az állat- és növényvilágban igen el

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

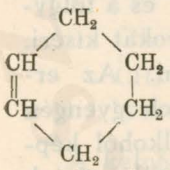
van terjedve. *Zechmeister* és *Sechi* szerint a Capsella bursa pastorisban is előfordul. Az inosit általában különösen a magvakban és gyümölcsökben fordul elő. Így a fagyöngy (Viscum album) termésében 1·2% mennyiségben, azután a Robinia pseudacacia éretlen termésében, az éretlen szőlőbogyóban, a Ligustrum vulgare leveleiben és friss hajtásaiban, a Sambucus racemosa gyümölcseiben. Az állatvilágot illetően a szívizomban, a tüdőben és a vesében található.

A *d* inosit methylaetherje a *pinit* [$(OH)_5—C_6H_6—O—CH_3$], amely a fenyőfélék cambiumában fordul elő. Az *l* inosit methylaetherje pedig a *quebrachit*, amely a Hevea brasiliensis nedvében fordul elő. A racemikus *dl* inosit a fagyöngy friss bogyóiban fordul elő.

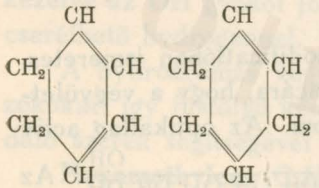
Az inosit a növényben rendesen öt vagy hat phosphorsav gyökhöz kapcsolódik és képezi a *phytint*, amely tehát inosit penta- vagy hexaphosphorsavester. A növényekben előfordul a phytase enzym, amely a phytint inositra és phosphorsavra bontja.

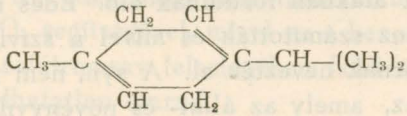
A phytin fehér, amorph anyag, amely ecetsavban és ásványi savakban igen könnyen oldódik. Különösen az aleuronszemecskék globoidjaiban találunk sok phytint. Egyes cápákban szintén előfordul egy hatértékű hydroaromás alkohol, amely isomer az inosittal, de vele nem azonos.

Tetrahydrobenzol. Ha a hexamethylenben két H atomot távolítunk el, tetrahydrobenzol keletkezik, amely telítetlen tulajdonságú és egy kettősen kapcsolt atompárt tartalmaz. Hagymaszagú folyadék.



Dihydrobenzol. Ez a vegyület benzolból keletkezik, ha az négy hydrogent veszít. Két isomer modificatióban fordul elő és telítetlen tulajdonságokkal bír. Benzolhoz hasonló, hagymaszagú folyadék. A dihydrobenzol a terpenek egyik alapanyagát képezi, mert belőle *p* dihydrocymol származtatható le, amely a terpenekkel isomer és teljesen terpen tulajdonságokkal bír:





p dihydrocymol

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Hydroaromás carbonsavak.

Ha a hexamethylenben, a tetrahydrobenzolban és a dihydrobenzolban egy hydrogen atomot COOH gyökkel helyettesítjük, kapjuk a hydroaromás savakat. Közülök felemlítjük a chinasavat, amely egy aromás oxysav.

Chinasav [1, 3, 4, 6, $(OH)_4$—C_6H_7—$\overset{1.}{C}OOH$]. Színtelen prizmákat képez, amelyek vízben és alkoholban könnyen oldódnak. Bacteriumok hatása alatt protokatechu savvá alakul át.

A chinasav az úgynevezett chinakéregben, Cortex chinaeben fordul elő. Ez a név tulajdonképen gyűjtő fogalom, amely nagyjában a következő Cinchona fajok kérgét foglalja magába a kereskedelemben: Cinchona succirubra, amely a német gyógyszerészkönyv szerint az officinalis china kérget szolgáltatja, amely mellett még a Cinchona calisaya, a C. micrantha és a C. officinalis kérge is forgalomba kerül. Hazájuk a délamerikai Cordillerák északi részének keleti nyúlványai, Venezuela, Columbia és Aequador államokban. Előfordul azonfelül még a kávébabban, a Vaccinium fajok leveleiben, azután a réti szénában és a cukorrépa leveleiben, továbbá valószínűleg még a Quercus, Fraxinus és Ulmus fajok leveleiben is megtalálható. Ammon sója gomba tápanyag.

A kávébabban előforduló kávécsersav alkotórészét képezi, amennyiben a benne lévő chlorogen savat alkotja. Ez az utóbbi a kávé- és a chinasav depsidje.

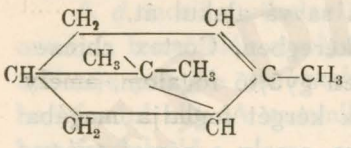
A chinasavat a chinafa kérgéből állítják elő, amikor a chinin gyártásánál mint melléktermék keletkezik.

Terpenek, kámphorok és ezekkel vonatkozásban álló vegyületek.

A tűlevelűek aetherikus olajában, a terpentinben, azonkívül más aetherikus olajokban egy egész sor vegyület fordul elő, amelyeket a terpentinben való előfordulásuk miatt terpeneknek neveztek el. Valamikor azt hitték, hogy ezek a terpenek csakis a dihydrocymol leszármazottai, míg *Wallach* vizsgálatai kimutatták, hogy ez csak egyes terpeneknél van így. A terpeneknek alkohol és keton leszármazottai a kámphorok. A terpenek általános összetételük $C_{10}H_{16}$, de vannak olyanok, amelyek a $C_{10}H_{16}$ molekulát kétszer vagy többször tartalmazzák; ezek a di-, tri- és polyterpenek. Ismerünk azonban $C_{10}H_{18}$ összetételű hydro-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

terpeneket is. A terpenek osztályozását aszerint végezzük, hogy hány kettősen kapcsolt carbon atompár foglal bennük helyet. Vannak olyan terpenek, amelyek négy halogent, de vannak olyanok is, amelyek csak két halogent képesek felvenni, dacára, hogy mind a kettőnek $C_{10}H_{16}$ az összetétele. Az elsőnél tehát két kettősen kapcsolt carbon atompár lép fel, míg az utóbbinál csak egy kettősen kapcsolt carbon atom foglal helyet. Mivel azonban az utóbbiaknál $C_{10}H_{16}$ az összetételük, még egy gyűrűt kell bennük feltételezni az úgynevezett hidszerű kötéssel. Ilyen vegyület a pinen.



A hidszerű kötéssel bíró terpenek a bicyclusos, míg ilyen kötés nélküliek a monocyclusos terpenek.

A terpenek közös tulajdonságai. A terpenek HCl-al monohydrochloridot képeznek ($C_{10}H_{16}HCl$), nitrosylchloriddal pedig nitrosochlorid vegyületeket adnak, amelyek jól kristályosodnak. A terpenek könnyen polymerizálódnak, azonkívül savak hatása alatt a nem stabil vegyületek stabil vegyületekké alakulnak át. A terpeneknél a rendes optikai isomerián kívül még egy különleges isomeria fordul elő, amely onnan ered, hogy a $CH_3—C—$ csoport helyét a $CH_2=C=$ csoport foglalja el. A természetben a két csoportot tartalmazó terpenek egymást kísérik.

Különleges szagú, magas forrásponttal bíró folyadékok, amelyek fractionálással nem választhatók el, mivel közöttük a forráspont különbségek kicsinyek és azért az elválasztást a halogen additiós termékekkel végzik, mivel azok jól kristályosodnak. A terpenek salétromsav hatása alatt nem nitrovegyületeket, hanem gyantaszerű anyagokat képeznek, ami még a levegő oxygénjének hatása alatt is megtörténik. Gyenge oxydáló szerek a terpenekből benzol származékokat adnak és pl. terpentinből, ha azt jóddal hevítjük, cymol keletkezhetik. Ha a terpenek sósavat vettek fel, úgy a halogen könnyen helyettesíthető OH gyökkel és akkor átalakulnak kámphorokká.

A terpenek és kámphorok előfordulása a növényekben. A terpenek és kámphorok a növényvilágban nagyon el vannak terjedve és a legtöbb aetherikus olaj nem egyéb, mint kámphor és más anyagok terpenekben, azonkívül gyantasavaknak terpenekben való oldata, amely utóbbi eset a

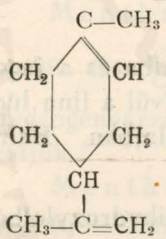
© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

fenyőfélék terpentinjénél fordul elő. Egyes növények tejszerű nedvében szintén terpenek képezik a főalkotórészt, mint pld. a kaucsuknál. A terpenek egyes Labiaták, Mirtaceák zöld részeiben és a fenyőfélék fájában és leveleiben fordulnak elő. A fenyőféléknél külön gyantajáratokban foglalnak helyet és a termelésük olymódon történik, hogy a törzset különböző eljárásokkal megsebzik és a kifolyó terpentint felfogják. Ha azt most vízgőzzel ledestillálják, akkor a terpenek keveréke a terpentinolajban távozik el, míg a destilláló edényben gyanta marad vissza.

A dihydrocymol terpenei a menthadienek, a tetrahydrocymollé a menthenek, míg a hexahydrocymol terpenei a menthanok.

Monocyklusos terpenek.

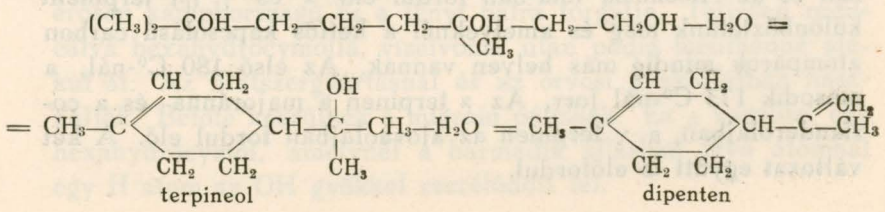
Menthadien szénhydrogenek. **Dipenten** (*dl* **limonen**) ($C_{10}H_{16}$). Ez a vegyület isomer a *p* dihydrocymollal és benne az egyik kettősen kapcsolt carbon atompár a benzolgyökben, a másik pedig a mellékláncban van, míg a *p* dihydrocymolban a kettősen kapcsolt carbon atomok a benzolgyökben vannak. A dipenten *Wallach* munkálatai alapján a *d* és *l* limonen racemikus keverékéből áll és a para dihydroxylol leszármazottja. Nevét onnan kapta, hogy az isopren (C_5H_8) két molekulájából polymerizálódik.



dipenten

Nagyon kellemes, citromszagú folyadék, amely 178 C°-nál forr. A kaucsuk destillatiójánál keletkezik, mivel a keletkezett isopren condensálódik. Négy Br atomot képes felvenni és ez mutatja erős telítetlenségi állapotát.

A dipenten könnyen előállítható egy aliphás alkoholból, a terpinhydratból, ha belőle vízelvonó szerrel két molekula vizet távolítunk el, mikor először terpineol, azután pedig újbóli vízleadás mellett dipenten keletkezik:



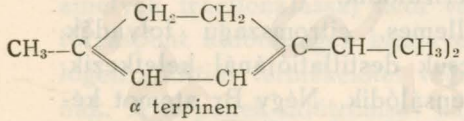
© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A dipenten előfordul a svéd, orosz és finn terpentinolajban, továbbá a lúcfenyő tűiből előállított olajban is. Megtalálható ezenfelül még a következő növények olajában: Andropogon nardus, Piper nigrum, Laurus camphora, Citrus madurensis, Myrtus communis, Phoeniculum vulgare, Thymus capitatus, Mentha pulegium, M. piperita, Valeriana officinalis var. angustifolia, Solidago canadensis.

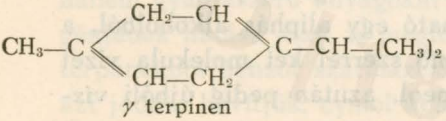
***d* limonen.** Nagyon kellemes szagú folyadék, amely 176 C°-nál forr; egy tetrabromidot képez, amely 104 C°-nál olvad. A narancs- és köménymag főalkotó része, az utóbbiból elő is állítják, amennyiben azt többször fractionálják. A 174—178 C° között átmenő rész a *d* limonen. Előfordul továbbá még a következő növények olajában: Juniperus virginiana, egyes Andropogon fajok (Gingergrasöl), Laurus camphora, Citrus limonum, C. bergamia, C. medica, C. madurensis, Myrrha electa, Carum carvi, Phoeniculum vulgare, Apium graveolens, Erigeron canadensis. A *d* limonen a dipenten jobbra forgató componense. A *d* limonent a gyógyászatban a lélekzőszervek megbetegedésénél gyógyszerül használják.

l **limonen.** Ez a terpen feltalálható a Picea alba és a jegenyefenyő tűiből és tobozaiból nyert olajban, azonkívül a finn lúcfenyő terpentinolajban és az indiai terpentinolajban. Balra forgat.

Terpinen ($C_{10}H_{16}$). Ez a vegyület egy para dihydroxylolból vezethető le, amelynél az egyik methylgyök két H atomja CH_3 gyökökkel van helyettesítve. Ez az összes $C_{10}H_{16}$ összetételű terpenek közül a legállandóbb, alkoholos kálilúggal még a dipenten is terpinenné alakul át. Inactiv 179—181 C° között forró folyadék, amely a majoránnában és az Artemisia lina-ban fordul elő. α és γ (β) terpinent különböztetünk meg és amelyeknél a kettős kapcsolású carbon atompárok mindig más helyen vannak. Az első 180 C°-nál, a második 173 C°-nál forr. Az α terpinen a majoránna- és a corianderolajban, a γ terpinen az ajovaolajban fordul elő. A két változat együtt is előfordul.



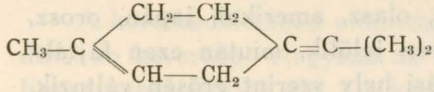
α terpinen



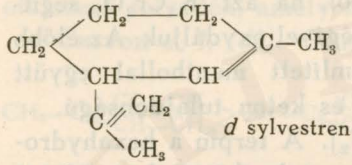
γ terpinen

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Terpinolen ($C_{10}H_{16}$). Ennél a vegyületnél az oldallánc kettősen kapcsolódik a hydroaromás gyűrűhöz. 183—185 C° között forró folyadék, amely terpineolból keletkezik, ha ebből egy molekula víz leválik. A manillai elemi olajban fordul elő.



Sylvestren. 176 C°-nál forró folyadékot képez, amely ecetsavanhydridben oldva egy csöpp conc. H_2SO_4-al kék színreactiót ad. Brom segítségével átalakítható metacymollá.

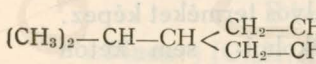


d sylvestren

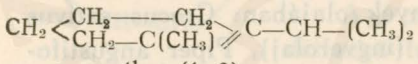
A *d* sylvestren általában azokban az olajokban fordul elő, amelyek a Pinus, Picea, Abies és Larix fajok fájának száraz destillatiójánál nyernek. (Kienöl).

A *d* sylvestrent kimutatták a svéd és finn kienolajban, az orosz és finn terpentinolajban, a német és svéd erdeifenyő tűolajban, a Pinus silvestris gyantájában, az angol erdeifenyő tűolajában és Cupressus sempervirens olajában.

Menthanok. **Hexahydrocymol** (ortho, para, meta menthan) ($C_{10}H_{20}$). A p. menthan előállítható p. cymolból, ha azt hydrogengázzal keverve por-alakú hevített nickel felett vezetjük.



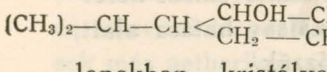
Menthenek ($C_{10}H_{18}$). **A menthenek** hat isomer alakban ismeretesek.



o. menthen (1, 2)

Monocyklusos terpenalkoholok és ketonok.

Monocyklusos kámphorok. **Menthol** (menthacamphor). A menthanalkohol leszármazottja. Színtelen oszlopokban kristályosodik. 42·5C°-nál olvad, 216 C°-nál forr; erősen kámphorszagú és a fényt balra forgatja. Teljesen reducálva hexahydrocymollá, vízelvonás után pedig menthenné alakul át. Az illatszergyártásnál és az orvosi gyakorlatban használják. Belőle készülnek a migrain pálcikák. Ez a vegyület egy hexahydrocymol, amelynél a harmadik állásban lévő atomnál egy H atom az OH gyökkel cserélődött fel.



© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A menthol a különböző Mentha fajok olajában (menthaolaj, Pfeffermünzöl) fordul elő. A menthaolajokat az illető növények származási helye szerint, német, olasz, amerikai, japán, orosz, angol és francia menthaolaj néven jelölik, miután ezen fajtákban az olaj tartalma a származási hely szerint erősen változik. Közöttük leggazdagabb mentholban a japán menthaolaj, amely 65—80% mentholt tartalmaz.

Menthon. Előállítható menthanból, ha azt $K_2Cr_2O_7$ segítségével oxydáljuk. Az előbb említett menthollal együtt fordul elő. *l* és *d* alakban ismeretes és keton tulajdonságú.

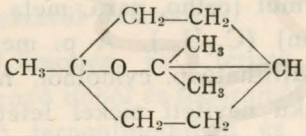
$$(CH_3)_2—CH—CH<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CO—CH_2\end{matrix}>CH—CH_3$$

(1, 4), (1, 8) **Terpin** $[C_{10}H_{18}(OH)_2]$. A terpin a hexahydrocymol kétértékű telített tertier alkoholja. Nagyon mohón szívja fel a vizet, miáltal terpinhydrittá alakul át és a gyűrű ezáltal szétszakad. Mind a kettő cis és trans modificatióban fordul elő.

$$CH_3—\overset{1.}{C}OH<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH_2—CH_2\end{matrix}>\overset{4.}{C}<OH\\CH—(CH_3)_2$$

1, 4. terpin

Cineol (eucalyptol) $(C_{10}H_{18}O)$. Színtelen, mozgékony, kámphorszagú folyadék, amely sósavval kristályos terméket képez. Sem alkohol-, sem keton tulajdonsággal nem bír. Kámphorszagú, 176 C°-nál forr. Fogvizek készítésére és a szappangyártásnál használják.



Előfordul a következő növények olajában: Crocus sativus (sáfrányolaj), Zingiber officinale (ingverolaj), Piper angustifolium (matti olaj), Piper betle (betelolaj), Magnolia cobus, Cinnamonum camphora (kámphorolaj), Laurus nobilis (babérolaj), Ruta graveolens (rutaolaj), Myrtus communis (mirtusolaj), Rosmarinus officinalis (rozmarinolaj), Lavendula spica (lavendulaolaj), Artemisia vulgaris, Mentha piperita, stb.

Ha a terpin elveszít egy molekula vizet, akkor cineol keletkezik. Előállítható azonkívül terpineolból oxalsav hatása alatt, de terpinhydratból is, ha azt híg savakkal főzzük.

Terpineol. α, β, γ modificatióban ismeretes. Isomer cyneollal, de tertier alkohol tulajdonságú és a tetrahydroparaxylol leszármazottja. Az α modificatio a cardamomen, cajeput és majoránnaolajban fordul elő. Mind a három modificatio szilárd test. Elő-

$$CH_3—C\overset{CH—CH_2}{=}\underset{CH_2—CH_2}{}>CH—C—(OH)—(CH_3)_2$$

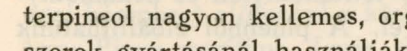
α terpineol

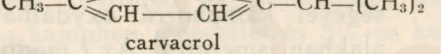
© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

állítható terpinhydratból, ha azt phosphorsavval főzzük, mikor az két molekula vizet veszít.

A kereskedelemben előforduló terpineol mind a három modificatio keveréke. Nagyban az amerikai terpentinből és fenyőfűrészporból állítják elő, híg kénsav segítségével. Mind a három terpineol nagyon kellemes, orgonaszagú vegyület és azért illatszerek gyártásánál használják. A kereskedelmi terpineol sűrű, olajszerű folyadék, amely hűtéssel kristályosítható.

Carvon *d, l, (dl).* Színtelen, köménymagszagú folyadék, amely 230 C°-nál forr. A carvon a dipenten csoport ketonja. A *d* carvon a köménymag- és kaporolajnak 200 C° felett forró részeiben fordul elő, míg az *l* carvon a kuromoji olajban található. Ha kálilúggal hevítjük, átalakul carvacrollá,



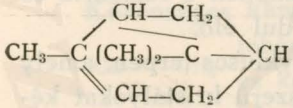


carvacrol

mely egy teljes benzolgyűrűt tartalmaz.

Bicyklusos terpenek.

α Pinen *) ($C_{10}H_{16}$). Színtelen, erős fénytörő folyadék, amely 155—156 C° között forr. *d, l* és *dl* alakban ismeretes; a terpentinolajok főalkotórésze.



A *d* modificatio a svéd és a német erdeifenyő tűolajában, a svéd kienolajban, az osztrák terpentinolajban, a Pinus cembra tűinek olajában, a Pinus halepensis terpentinolajában és az amerikai terpentinolajban fordul elő. Megtalálható továbbá a Cupressus sempervirens, a Thuja occidentalis olajában és igen sok aetherikus olajban. A *l* modificatio az Abies pectinata tű- és tobozolajában, az Abies canadensis, a Pinus pumilio, a Pinus strobus olajában, a francia és amerikai terpentinolajban, a Picea excelsa tűolajában és igen sok más aetherikus olajban fordul elő. A *dl* modificatio a venetiai terpentinolajban, a Juniperus communis és Larix americana olajában fordul elő, de megtalálható a citromolajban, az Eucalyptus-félék aetherikus olajában, a rozmarin- és thymianolajban és még sok más szagos aetherikus olajban is.

Az *l* pinen a francia terpentinből állítható elő, ha azt víz-

*) *β* pinen isomer az *α* pinennel.

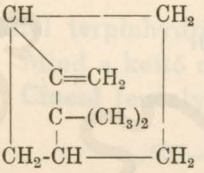
© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

gőzzel destilláljuk, mikoris az átmenő olajos anyag a francia terpentinolaj, amelyet többször kell fractionálni, míg végre egy 155—156 C° között átmenő fractiót kapunk, amely majdnem tiszta *l* pinenből áll.

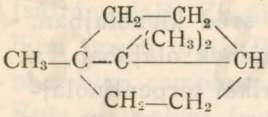
A pinen szerkezetét mint egy tetramethylen és hexamethylen combinatióját képzelhetjük el. A pinenből előállíthatunk dipenten és kamphen sorozatú terpeneket. Így pinen száraz sósavval bornylchloridot képez, amely a mesterséges kámphor kiinduló vegyületét alkotja. A bornylchloridban a hid már nem 2—4, hanem 1—4 carbon atomnál áll, tehát már kamphenszerű szerkezettel bír.

A pinen átmenetet képez a mono- és bicyklusos kámphorok között.

Kamphen ($C_{10}H_{16}$). Szilárd terpen, amely kámphor terpentinszagú és 45 C°-nál olvad, chromsav segítségével kámphorrá oxydálható. l, *d*, *(dl)* alakban ismeretes. Az *l* modificatio előfordul az amerikai terpentinolajban, az Abies sibirica aromás olajában, a citromolajban, a bergamottolajban, a baldrianolajban. A *d* modificatio előfordul a Cupressus sempervirens olajában, az édes narancsvirág olajában, azután a muscátdió olajában, stb. A *dl* kamphen a rozmarin és Pseudotsuga Douglasii tűinek olajában fordul elő.



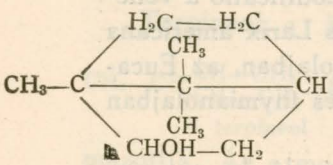
Kamphan ($C_{10}H_{18}$). Ez egy telített bicyklusos terpen, amely optikailag inactiv. Hószerű kristályokat képez, amelyek 154 C°-nál olvadnak. Ez a vegyület azért fontos, mert alkoholja és ketonja képezi a borneol- és közönséges kámphort.



Bicyklusos terpenalkoholok és ketonok.

(Tulajdonképeni kámphorok.)

Borneol (borneolkámphor) ($C_{10}H_{17}OH$). A borneol erős, kámphorszagú lemezeket képez, amelyek 204 C°-nál olvadnak és 212 C°-nál forrnak. Másodlagos alkohol tulajdonságú.



A borneol a központi idegrendszerre és a szívre gyakorol hatást. A szív kezdetben felélénkül, de nagyobb adagok hatására megbénul. Az emberi szervezet glycuronsavvá alakítja át.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

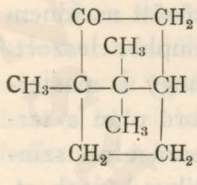
A természetben *d, l* és *dl* modificatióban fordul elő.

A *d* borneol (borneokámphor) előfordul a Zingiber officinale, Amomum cardamomum, Myristica fragrans, Cinnamomum camphora és a Dryobalanops fajokban, azután a rozmarin, lavendula, Salvia officinalis olajában. Az *l* borneol (baldrian- vagy ngai kámphor) előfordul a következő növényfajok aromás olajaiban: Pinus maritima, Larix decidua, Thuja occidentalis, Juniperus virginiana, Rozmarinus officinalis, Thymus vulgaris, Pyrethrum partenium, Achillea nobilis, stb. Az *l* borneol mint acetat különböző Pinusok, azután az Abies sibirica olajában, az inactiv borneol a baldrianolajban fordul elő.

A borneol előállítható a Dryobalanops camphora fájának destillátiójával, azonkívül a japán kámphor alkoholos oldatának fémes Na-al való reductióval. Synthetikus úton a pinenből állítják elő száraz sósav segítségével, mikor is bornylchlorid keletkeletkezik, amely anylinnal vagy alkoholos kálival melegítve kamphent ad; a kamphen jégecettel és 5%-os kénsavval hevítve borneol és isoborneolacetatot ad, amelyeket elszappanosítva, borneolt és isoborneolt nyerünk.

Oxydálva ketonná alakul át, amely azonos a japán vagy közönséges kámphorral. Az isoborneol ($C_{16}H_{17}OH$) stereoisomer a borneollal.

Közönséges kámphor (japán kámphor). A japán kámphor fehér, kristályos tömeg, amely különleges szagú és keserű ízű. Már közönséges hőmérsékletnél párolog. Alkoholban és aetherben könnyen oldódik, de vízben nagyon nehezen; a víz felületén egy kámphorszem forog, míg el nem párolog. Ha azonban a vízben a zsír csak a legkisebb nyomokban van jelen, a rotacio azonnal megszűnik.



A kámphor *d, l, dl* alakban ismeretes.

A *d* kámphor a Cinnamomum camphora N. et E.*) aetherikus olajának fontos alkotórésze. Ez a kámphorfa hatalmas egyedekké növi ki magát. Cochinchinától a Jantszekiankig előfordul a kínai tengerparton, azután Formosa szigetén és a déli japán szigeteken. A kámphor a fában az aetherikus olajban van feloldva, vagy pedig részben már ki is kristályosodott. A kámphort úgy nyerik a fából, hogy a fát a helyszínen felaprítják és kezdetleges destillatiós készülékekbe helyezik el, amelyekbe alul-

*) Nees et Ebermayer.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

ról forró vízgőzt vezetnek be. A vízgőz magával viszi a kámphort, amely a hűtő berendezésben leválik. Ilymódon nyerik a nyers kámphort, amelyet azután Európában és Amerikában tisztítanak. A kámphor tisztítása sublimátióval történik. A *d* kámphor azonkívül előfordul a Piper camphoriferum és P. angustifolium olajában, azután a Sassafras, a rozmarin, a Salvia officinalis aromás olajában. Az *l* kámphor a Salvia grandiflora, Matricaria parthenium, Tanacetum vulgare, Artemisia herba alba aromás olajában fordul elő. A *dl* kámphor a Chrysanthemum sinense var. japonicum aromás olajában fordul elő.

Ma a kámphort a terpentinolajban előforduló pinenből állítják elő úgy, hogy arra száraz HCl gázt vezetnek, mikoris bornylchlorid keletkezik, amely gyenge bázisokkal (anylinnal) hevítve sósavat veszít, de belőle nem pinen, hanem kamphen keletkezik, mely chromsavval oxydálva és vízfelvétel mellett isoborneolon keresztül kámphort képez.

A nagyiparban a kamphenből jégecet kénsavval a borneol és isoborneol acetatot nyerik, amelyek elszappanosításával és oxydatiójával nyerik a kámphort. A mesterséges kámphor inactiv, míg a kámphorfában a jobbra forgató modificatio fordul elő.

A synthetikus kámphor teljesen egyenértékű a természetes kámphorral.

A synthetikus kámphor előállítása különösen akkor kezdett tért hódítani, amikor a kámphor ára 1898—1907 között majdnem az ötszörösére emelkedett. Ez a mesterséges kámphor leszorította a természetes anyagnak az árát annyira, hogy a mesterséges anyag eltűnt a piacról. A japán-orosz háború után a természetes kámphor ára igen csökkent. A világháború alatt szintén igen nagy tömegekben állították elő a synthetikus kámphort, azonban ez a háború után megint eltűnt.

A kámphort a gyógyászatban narkótikus mérgezéseknél, azután lázas betegségeknél lélekzési stimulánsnak, továbbá szívstimulánsnak alkalmazzák. Legújabban Pneumoniánál mindjobban alkalmazzák.

A kámphort celluloid készítésére használják; tetvek irtására is alkalmas.

Itt említjük fel a

cantharidint ($C_{10}H_{12}O_4$), amely nagyon mérges vegyület. A kőrisbogár testében fordul elő és gyulladást okoz a bőrön. Cyclohexandicarbonsav leszármazott.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Polyterpenek.

Kaucsuk $(C_{10}H_{16})_x$ A kaucsuk 125 C°-nál megolvad és puha nyúlós anyaggá alakul át. Könnyen és erősen kormozó lánggal ég el. Dörzsölve erős negativ villanyossággal töltődik meg, de áramvezetőképessége nincs. A természetes kaucsuk igen hamar elveszti rugékonyságát és hogy ezt megakadályozzák, a természetes kaucsukot vulkanizálják úgy, hogy ként adnak hozzája és pedig úgy, hogy a kaucsukot chlorkénszénkéneges oldatába teszik, vagy pedig kénnel keverik és 135—140 C°-ra melegítik. Ilyen kezeléssel a kaucsuk elasticitása, úgyszintén az ellenállóképessége az athmosphaerilliákkal szemben emelkedik.

Ez a polyterpen különböző trópikus növények nedvében fordul elő; így az Amazon mentén termő Hevea brazilensis fa nedvében, amelyből a legjobb kaucsuk: a parakaucsuk készül, azután a Ficus elasticában és az Urceola elasticában, amely Keletindiában fordul elő nagyobb mennyiségben. A fát megsebzik és a fanedvet a seb alá erősített edénybe felfogják. A nedvet még ugyanazon a napon egyes pálmák termésének elégetéséből származó füstben melegítik, miáltal a nedv összefut. Ez az összefutott nedv képezi a nyers kaucsukot, amely így kerül forgalomba. A nyers kaucsukot vízzel, aetherrel és alkohollal tisztítják, azután chloroformban feloldják és alkohollal újból kicsapják.

Ha a kaucsukhoz több ként, krétát keverünk, akkor *ebonit* keletkezik belőle. A közönséges kaucsuk sem víz, sem híg lúgok, vagy savak hatása alatt nem szenved; szénkénegben, chloroformban és benzinben könnyen, terpentinolajban, aetherben és alkoholban azonban alig oldódik.

A kaucsuk száraz lepárlásánál isopren és dipenten keletkezik. Az isopren és dipenten is kettősen kapcsolt carbon atomokat tartalmaz és azért érthető meg, hogy a kaucsuk miért ad azonnal ozonideket.

A kaucsuk szerkezete még nincs teljesen tisztázva és valószínű, hogy nem egynemű anyag, hanem különböző, egymáshoz közel álló vegyületekből áll. Egy biztos, hogy a kaucsuk molekulában több isopren gyök kapcsolódik egymáshoz. Legújabban feltételezik, hogy az isopren molekulák a kaucsukban hosszú láncot alkotnak, de igen valószínű, hogy a kaucsuk nem egynemű vegyület, hanem, mint sok más növényi nedv, rokon, egymáshoz igen közel álló vegyületek keverékéből áll.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A mesterséges kaucsukok lehetnek normálok és anormálok. A normál mesterséges kaucsuk egy ozonidet ad, amely vízzel bontva olyan dialdehydeket és diketonokat vagy ketoaldehydeket ad, amelyek a $CO—CH_2—CH_2—CO$ csoportot tartalmazzák, míg az anormál kaucsukoknál az ozonidból ilyen vegyületek nem keletkeznek. Egy anormál kaucsuk isoprenből úgy keletkezik, ha azt vékony natriumdrótok hatásának 4—5 napon át kiteszszük, mikor az isopren condensálódik.

Butadien ($CH_2=CH—CH=CH_2$) condensatióval szintén nyerhető egy mesterséges kaucsuk, amely lehet megint normál és anormál. Ennek a kaucsuknak az összetétele $(C_8H_{12})x$. A normál butadienkaucsuk előállítható, ha a butadient négy héten át 105 C°-nál zárt csövekben melegítjük.

Dimethylbutadien condensatiójával szintén kaucsukszerű anyag keletkezik.

$$CH_2=C(CH_3)—C(CH_3)=CH_2$$

dimethylbutadien

Amióta *Hofmann* és *Harries* 1909-ben isopren polymerisatióval előállították a mesterséges kaucsukot, amely majdnem azonos a természetes kaucsukkal, azóta a kaucsuknak ipari úton való előállítása mind jobban előtérbe nyomul. A világháborúban a központi hatalmak a természetes kaucsukanyag hiánya miatt a synthetikus kaucsuk gyártására tértek át, amelyet acetonból készítettek. Ezt aluminium segítségével pinakonná alakították át és ebből készítették a dymethylbutadient, amelyből condensatióval készül a mesterséges kaucsuk. A mesterséges kaucsuk azonban nem egészen azonos tulajdonságú a természetessel. Különösen a mesterséges úton készült puha gummianyag nem egyenrangú a természetes kaucsukból nyert anyaggal. Így a mesterséges kaucsuk a levegő oxygenje által könnyen oxydálódik és nehezen vulkanizálható, továbbá csak a melegben rugékony. Ezeket a rossz tulajdonságokat piperidin, dimethylanilin hozzáadásával javítják, de a problema még nincs kifogástalanul megoldva. Viszont a mesterséges kaucsukból nyert kemény gummi a természetes anyagból nyert gummival egészen egyenértékű. Hogy ma a synthetikus kaucsukot még nagyüzemben nem állítják elő, az azzal magyarázható, hogy a chemiai ipar még nem oldotta meg a butadien szénhydrogeneknek olcsó és tömeges előállítási módját.

Guttapercha $(C_{10}H_{16})x$ Előfordul az indiai Isonandra guttában és a Bassia-félékben. Közönséges hőmérsékletnél kemény, de 100 C°-nál puha és plastikus lesz úgy, hogy formákba gyúrható. Szintén egy diozonidet képez és a kaucsukkal valószínűleg stereoisomer. Kíváló izoláló anyag.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Aetherikus olajok.

Az aetherikus olajok a növényi részekben különböző vegyületek alakjában fordulnak elő és a növényeknek sajátságos szagot kölcsönöznek.

Az aetherikus olajok vízben rendesen oldhatatlanok, ellenben alkoholban, aetherben, benzolban, chloroformban, petrolaetherben nagyon könnyen oldódnak. Jóval 100 C° felett forrnak, azonban vízgőzzel bomlás nélkül átdestillálnak. Fény, hő és levegő hatása alatt hamar megváltoznak. Ha aldehydeket tartalmaznak, a levegő oxygenje által oxydálódnak és megsavanyodnak, ha pedig phenolokat tartalmaznak, úgy a fény hatása folytán megbarnulnak. A hő hatása alatt könnyen isomer és polymer vegyületekké alakulnak át.

Mivel nem glycerid szerkezetűek, hanem egészen más összetételü vegyületekből állanak, a tulajdonképeni zsírokkal és olajokkal semmi összefüggésben sincsenek. Egyes aetherikus olajok a terpenek és kámphorok oldatából, mások pedig terpenek és gyanták oldatából állanak. Vannak olyanok is, amelyek nem tartalmaznak oxygent, ilyenek a terpentinolajok. Az oxygent tartalmazó aetherikus olajok a legheterogenebb vegyületekből állhatnak és oxygent tartalmazó terpeneken kívül aromás és aliphás vegyületek egész tömege sorozható be közéjük.

Az aromás olajok sokszor a növény valamennyi részében előfordulnak, mint pld. a terpentinek a fenyőfélékben, egyes esetekben azonban a gyökerekben hiányozhatnak. Sok aetherikus olaj található a virágokban, ahol biologiai a szerepük, mert a virágok illatukkal csábítják magukhoz a rovarokat, amelyek a virágok megtermékenyítését közvetítik. A növényi sejtek a már egyszer kiválasztott aetherikus olajokat nem képesek többé felszívni és áthasonlítani. A legtöbb aetherikus szagos anyagokat tartalmazó növény a meleg éghajlat alatt diszlik, ami azzal magyarázható, hogy a napsugár erőssége befolyással van a szagos anyagok képződésére.

Az aetherikus olajokat különböző módon választjuk ki a növényekből.

1. Vízgőzzel való destillátióval. Ennél az eljárásnál a felaprózott növényrészeket destilláló edénybe helyezik, amelybe vízgőzt vezetnek. Vízgőzzel ugyanis az aetherikus olajok sokkal alacsonyabb hőmérsékletnél forrnak és így azután a vízgőzzel együtt eltávoznak. Az átdestillált aetherikus olajokat egy külön edényben fogják fel, ahol a víztől könnyen elválaszthatók.

2. A szagos anyagok kioldását az úgynevezett en fleurage-al is végzik, különösen virágoknál. A virágokat marhafaggyúra vagy disznózsírra szór-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

ják és két-három napig állni hagyják. A zsír a szagos anyagokat magába szívja. A virágokat addig szórják a zsírra, míg az aetherikus olajokkal nem telítődik. Ez a szagos zsír azután mint virágpomádé kerül forgalomba.

3. Az aetherikus olajok a virágokból még olymódon vonhatók ki, hogy tiszta, szagmentes zsírokban áztatják, ezáltal a szagos anyagokat kivonják belőlük, míg a virágokat a zsírból centrifugálás segítségével távolítják el. (Enfleurage á chaud = maceratio).

4. Az aetherikus olajok kivonása történhetik még úgy is, hogy a nyers anyagokat petrolaetherrel, benzinnel vagy chloroformmal extrahálják. Az extrahált oldatból az oldószer alacsony hőmérsékletnél könnyő eldestillálható, míg a magas forrpontú aetherikus olajok visszamaradnak.

5. Az aetherikus olajok még kipréseléssel és enzymatikus bontással is előállíthatók. Az enzymatikus előállítási módot akkor használják, mikor a szagos anyag nem szabad állapotban van a növényben, hanem glycosid alakban, amelyből az enzym felszabadítja a szagos alkatrészt.

Oxygent nem tartalmazó olajok. **Terpentinolajok.** Színtelen folyadékok, amelyek a levegő és a fény hatása folytán megsűrűsödnek. A poláros fényt jobbra forgatják. Főalkotórészük a *d* pinen és a kamphen.

A terpentinolajok sajátságos szagú folyadékok, vízben oldhatatlanok, ellenben aetherben és alkoholban könnyen oldódnak. Nagyon jól oldják a zsírokat, olajokat és a gyantákat. Levegővel érintkezve, könnyen oxygent vesznek fel és elgyantásodnak.

A terpentinolajok különböző fenyőbalzsamokból, vagyis terpentinből készülnek, ha azt vízgőzzel destilláljuk.

A terpentint a fenyőfákból nyerik, ha a törzseket megsebzik. A kifolyó anyag terpentinolajból áll, amelyben gyantasavak vannak oldva. Ha az így kapott anyagot destilláljuk, úgy a legnagyobbrészt pinenből álló terpentinolaj eltávozik és visszamarad a colophonium.

Többféle terpentinolajat különböztetünk meg. Legfontosabb az amerikai és a francia terpentinolaj. Az amerikai terpentinolaj a Pinus palustrisból, vagy a Pinus taeda, Pinus heterophyla terpentinjéből készül. A francia terpentinolajat a Pinus pinasterből nyerik. A fényt balra forgatja.

A velencei terpentinolaj a vörösfenyő balzsamából készül, a fényt szintén balra forgatja.

Az osztrák terpentinolaj a feketefenyő terpentinjéből készül, a német pedig a lúcfenyőből, ritkábban a jegenyefenyőből.

Az orosz terpentinolaj gyantadús fenyőfából vagy fenyőgyökérből, gyenge, száraz lepárlás által készül.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A terpentinolaj előállítható még az erdei- és feketefenyő tuskójából és gyökerének vastagabb részeiből is, ha belőle a terpentinolajat és a gyantát oldószerekkel kivonjuk. A kivonatolást végezhetjük trichloraethylennel (C_2HCl_3), vagy benzollal. A fenyőgyökereket felforgácsolják és forgó kazánokba helyezik, amelyekbe a trichloraethylent beszivattyuzzák. A trichloraethylen kioldja a gyantát és a terpentinolajat és ez az oldat visszafolyó hűtővel ellátott üstbe kerül. Ebben azután destillálják, miáltal az alacsony forrpontú oldószer eltávozik, míg a terpentin a visszafolyó hűtő hatása alatt visszacsöpög a destillatiós edénybe. Ha az összes trichloraethylen eltávozott, kikapcsolják a visszafolyó hűtőt és így azután a terpentinolaj destillálhat át. A destilláló üstben visszamarad a colophonium.

A *Merz*-féle eljárásnál a kivonatolást benzollal végzik és az oldatból a benzol melegítéssel egy rectificator közbeiktatásával eltávolítható. A terpentinolajat és a gyantát pedig vacuumban párolják le.

E két mód bármelyikével nyert terpentinolajok a kereskedelmi terpentinolajoktól némileg különböznek, mert magasabb hőmérséklet mellett forró terpeneket, oxydokat és alkoholokat tartalmaznak.

A faterpentinolaj Amerikában igen nagy mennyiségben úgy készül, hogy gyantadús erdeifenyő gyökérfát vízgőz destillatiónak vetnek alá. A valódi terpentinolajtól abban különbözik, hogy magas forrpontú oxygentartalmú vegyületeket tartalmaz.

A citromolajat a citrom héjának sajtolásával nyerik. Kissé sárgás színű, kellemes szagú folyadék, amely a levegőn elgyantásodik és terpentin szagúvá válik. Legnagyobbrészt limonenből áll, szaga azonban a citráltól, vagy citronelláltól ered, amelyek kis mennyiségben fordulnak elő benne.

A borókaolaj pinenből és kadinenből [$(C_5H_8)_3$] áll. A boróka terméséből vízgőzdestillatióval állítják elő. Kellemes szagú folyadék, amelynek vizelethajtó a hatása.

A rozmarinolaj a Rosmarinus officinalis leveleiből nyerhető vízgőzdestillatióval. Pinent és kamphent tartalmazó, kellemes szagú folyadék, amelyet a kölni víz készítésénél használnak.

Oxygent tartalmazó aetherikus olajok. E csoportba azok az aetherikus olajok tartoznak, amelyektől a virágok és gyümölcsök illata ered. Alkoholokból, ketonokból, savakból, esterekből, laktonokból, aldehydekből, phenolokból, phenolaetherekből állanak, de sokszor kisebb mennyiségű terpenek is keverednek hozzájuk. A legismertebb oxygentartalmú aetherikus olajok a fenyőtűolaj, keserű mandula-, fahéj-, gaultheria-, köménymag-, rózsa- és ánizsolaj.

Fenyőtűolajok. Ezeket a fenyők tűiből és tobozaiból készítik destillatio útján. Így az Abies alba tűiből készült olaj *l* pi-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

nent, *l* limonent, *l* bornylacetatot tartalmaz, míg a tobozokból készült olaj túlnyomórészt *l* limonenből áll, de van azonkívül benne pinen és borneol.

A Pinus montana tűiből és hajtásaiból készült olaj *l* phelandrenből, sylvestrenből, bornylacetatból áll.

A szibériai fenyőtűolaj az Abies sibirica tűiből készül. Főalkotórésze: *l* bornylacetat (29—40%), azután *l* pinen, *l* kamphen és dipenten.

A keserű mandulaolaj színtelen, de később hamarosan sárgás színű lesz és erősen mandulaszagú. Nem fordul elő szabad állapotban, ellenben kötve az amygdalin nevezetű glycosidában van jelen, amelyből az *emulsin* enzym segítségével könnyen leválasztható. Az amygdalin az emulsin és a savak hatása folytán benzaldehydre, HCN-re és cukorra bomlik. A keserű mandulaolajat a Prunus armeniaca magjából készítik úgy, hogy a magvakat kipréselik és az így nyert zsíros olajat emulsinnal kezelik. 75—86% benzaldehydet, 1—5% HCN-t, azonkívül benzylalkoholt és benzoesavat tartalmaz. Ha élvezeti célokra használják, úgy a cyanhydrogent kivonják belőle. A keserű mandulaolajat illatszerek, likörök és szappanok szagosítására használják. A mesterséges keserű mandulaolaj a synthetikusan előállított benzaldehyddel azonos.

A szegfűszegolaj erős szagú, sárgás folyadék, amely a levegőn megbarnul. 75—90% eugenolt és ezenkívül methylalkoholt, benzoesavas methylestert és terpeneket tartalmaz. A Keletafrikában és a Sunda szigeteken növő Eugenia cariophyllata virágaiból és virágszáraiból készül vízgőzdestillatio segítségével.

A gaultheriaolaj színtelen, rózsaszagú, a víznél nehezebb olaj, amely 99% salicylsavas methylesterből ($OH—C_6H_4—CO—O—CH_3$) áll.

A Betula lenta kérgéből és a Gaultheria procumbens vizes destillatiójával állítható elő.

A köménymagolaj színtelen, a levegőn megsárguló olaj. Legnagyobbrészt (50—60%) *d* carvonból áll, azonkívül dihydrocarvon, dihydrocarveol és *d* limonen is található benne.

Szétzúzott köménymagvak vizes destillatiójával állítható elő.

A rózsaolaj. A *bulgáriai rózsaolaj* világossárga folyadék, amely közönséges hőmérsékletnél megszilárdul. Legnagyobb-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

részt, 70%-ig geraniolból és citronelolból áll, azonkívül van benne citral, eugenol és paraffin, amely utóbbiból a bulgáriaiban 10—15%, a németben pedig 30% van. Mint illatszer kerül forgalomba és nagyban használják szappanok és likörök szagosítására. Egyike a legdrágább olajoknak, mivel 1000 kg friss rózsalevélből csak 0·15 kg rózsaolaj nyerhető.

A rózsák virágleveleinek vízgőzzel való destillatiójával, extractióval és maceratióval állítható elő.

A vöröshagymaolaj és

a mustárolajok olyan aetherikus olajok, amelyek ként tartalmaznak.

Gyanták.

Egyes növényekben előforduló különböző anyagok közül némelyek terpenekben vannak feloldva. Ha ezek az oldatok a növények belsejéből a szabadba kerülnek, úgy a terpenek elpárolognak és visszamarad egy anyag, amit gyantának nevezünk. Ha a gyanták aetherikus olajokban vannak oldva és így folyékony állapotba kerülnek, akkor ezeket *balzsamoknak* nevezzük, ha pedig szilárdak, akkor a *tulajdonképeni gyantákkal* van dolgunk.

A gyanták a protoplazmán átdiffundált anyagokból képződnek és csak a sejten kívül mutathatók ki. Üveges, amorph anyagok, amelyek vízben és savakban nem, ellenben aetherben, chloroformban, terpentinolajban és részben alkáliákban könnyen oldódnak. Nem destillálhatók, könnyen gyulladnak és erősen kormozó lánggal égnek el.

A gyanták és a balzsamok a növények legnagyobb részénél a kéregben fordulnak elő, míg a Coniferáknál a gyanták a szíjács részekben találhatók nagy mennyiségben. A gyanták a fenyőféléknél a gyantajáratokban, más növényeknél pedig a mirigyek, illetőleg a mirigyszőrszálak és az epidermis sejtek methamorphosisa által keletkezett mirigyfelületek (rügypikkelyek, melléklevelek, stb.) által választatnak ki. A legtöbb gyantát azonban a növények megsebezett helyeken termelik.

A gyanták nem egyszerű testekből, hanem különböző, egymástól nehezen elválasztható vegyületekből állanak és pedig *Tschirch* szerint gyantasavakból, gyantaalkoholokból, gyantaphenolokból és végül cserző tulajdonságokkal bíró gyantaphe-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

nolokból. Aetherek és esterek is találhatók bennük. E vegyületeken kívül a gyantákban előfordulnak még a styrol, benzyl és fahéjalkohol, borneol, borostyánkő, salicyl- és benzoesav is. A gyanták képződhetnek terpenek oxydatiója és azonkívül kálilúg segítségével aldehydek elgyantásodása által is. Ha gyantákat kálilúggal összeolvasztunk, akkor phloroglucin, resorcin képződik, ha pedig zinkporral destilláljuk, belőlük benzol és ennek derivátjai válnak le.

Gyantasavak képezik a fenyőgyanta (colophonium) főalkotó részét. A terpenekkel bizonyos rokonságban vannak, mert pld. colophonium száraz lepárlásánál dipenten képződik, más gyantasavakból pedig reten válik le. A reten nem más, mint methyl-isopropyl phenantren.

A legközönségesebb gyantasav az *abietinsav* ($C_{20}H_{30}O_2$), amely a colophonium főalkotó része és kénnel retent ad. Az abietinsav 165 C°-nál olvad, forró alkoholban könnyen oldódik. *Tschirch* szerint α, β és γ abietinsav keverékéből áll. A colophoniumból legkönnyebben úgy állítható elő, ha híg alkoholban oldjuk és az oldatba sósavat vezetünk; ekkor az abietinsav kiválik. Az abietinsav alkáliákkal *gyantaszappanokat* képez. Az abietinsavas nátriumot forró vízben oldva, papírenyvnek használják, míg az abietinsavas földalkálisók és a nehéz fémsók lackgyártásra és a vízhatlanító iparban nyernek alkalmazást.

A gyantaalkoholok (resinolok) közül fontos az *amyrin* ($C_{30}H_{49}OH$), egy alkoholos tulajdonságú triterpen. Az amyrin az elemi gyantában fordul elő, amely 20—30%-t tartalmaz belőle. Ha a gyantaalkohol cserző tulajdonsággal is bír, úgy az egy *resinotannol*, ha pedig a resinotannol benzoesavval és salicylsavval estereket képez, akkor *resinek* képződnek. A gyantákban előfordulnak még a teljesen ismeretlen összetételű *resenek* is.

A balzsamok.

A terpentin. Különböző fenyőfélékből termelt balzsamok képezik. Ha vízgőzzel ledestillálják, úgy terpentinolaj és colophonium marad vissza.

A perubalzsamot a középamerikai San Salvadorban tenyésző Myroxylon balsamum var. Pereirae-ből nyerik. Az egészséges fában nincs balzsam. A balzsamot úgy nyerik, hogy a fa kérgét november—december hónapokban jól megkopogtatják és azután a külső szürke kérget lehántják. A belső sárgás kéreg

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

felületén öt nap múlva jelentkezik a balzsam, amelyet rongyokkal szivatnak fel. Ezután a seb felületét fáklyákkal néhány percig melegítik, mire néhány nap múlva újból balzsamfolyás következik be, amelyet ismét rongyokkal szivatnak fel. A balzsammal teleszívott rongyokból nyerik a perubalzsamot. A perubalzsamban 30% gyanta, 56% benzoesavas benzylester és 10% szabad fahéjsav s végül vanillin található. A gyanta gyantaalkoholokból áll, peruroresitannol, peruviol ($C_{13}H_{22}O$), amely utóbbitól van a perubalzsamnak az a különleges szaga. Az Acarus scabies (rühös bőrbetegség) ellen alkalmazzák.

A kanadabalzsam az Abies balsamea és az Abies Fraseri terpentinje. Kellemes szagú, teljesen színtelen, erősen fénytörő balzsam. Optikai célokra használják.

Styraxbalzsam. A Liquidambar orientalis nevű sziriai növényből származik. A szíjácsban képződik, ha a növény kérgét megsebzik. Túlnyomórészt fahéjsavból és annak storesinollal (gyantaalkohol) képzett esterjéből áll.

Tolubalzsam. A délamerikai Myroxylon toluifera kérgén képződik, ha a kérget felvágjuk. Szabad benzoe- és fahéjsavból, benzoesavas benzylesterből és 60% gyantából áll. A parfumeriában alkalmazzák. A gyanta fahéjsavból, benzoesavból és toluresinotannolból áll.

Copaivabalzsam. A venezuelai, braziliai Copaiferákból származik, ha azokat mélyen bevágják. Ez a balzsam aetherikus olajokból, gyantasavakból és resenszerű anyagokból áll.

Tulajdonképeni (szilárd) gyanták.

A fenyőgyanta, vagy **colophonium.** Ha a fenyőkből kapott terpentint, vagy a száraz kapart gyantát vízgőzzel destilláljuk, akkor a terpentinolajon kívül colophonium is képződik. A colophonium azonban gyantadús fekete- és erdeifenyő gyökerekből is termelhető. A gyökerekből benzollal, vagy trichloraethylennel vonják ki a gyantát és a terpentinolajat; utóbbi destillatióval eltávolítható, míg a colophonium a lepárló üstben visszamarad. Az erdeifenyő tuskóból 4—7%, a feketefenyőjéből pedig 8—12% colophonium nyerhető. A terpentinből kapott és a fenyőtuskóból nyert colophonium között az a különbség, hogy az előbbi átlátszó és 60—70 C° között lágyul, míg az erősen sötétszínű második 40—50 C° között lágyul meg. Ez utóbbi azért lágyul olyan könnyen, mert a fa felaprításánál a benne lévő bal-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

zsam a levegő oxygenje által oxydálódik és különböző terpenalkoholok és oxydok képződnek, amelyek magas forrpontjuk miatt nehezen távolíthatók el és így a gyantában maradnak. Ezen anyagok magas vacuumban is átdestillálnak és a colophonium keménnyé válik, de a színe sötét marad.

Ha a colophoniumot 270—300 C° között száraz lepárlásnak vetjük alá, úgy először az orosz terpentinolajhoz hasonló *pinolin* megy át, azután pedig a gyantaolaj távozik el, amely a colophonium száraz lepárlásának főterméke.

A gyantaolaj mésszel szappant képez, amely a kocsikenőcs főalkotó része.

A colophonium vízben oldhatatlan, azonban alkoholban, aetherben, benzolban, chloroformban könnyen oldódik. Meggyújtva világos lánggal ég el. A közel multban még azt hitték, hogy a colophonium az abietinsavnak anhydridje, azonban valószínűbb, hogy oxygentartalmú terpenek és az abietinsavnak a keveréke.

A colophoniumot a lackgyártásnál siccativok készítésére használják. A siccativok arra valók, hogy a száradó olajok oxydatióját a levegő oxygenje segítségével előmozdítsák. A gyantasavnak ilyen siccativjai a mangan, cobalt és ólom sói. A colophoniumot azonkívül szappangyártásra és a sörfőző iparban is használják.

A benzoegyanta. Mint *siam-* és *sumatragyanta* ismeretes és a benzoresinotannol és benzoresinol fahéjsavas esterjét tartalmazza, de előfordul benne szabad benzoesav és vanillin is. A benzoegyantát a Styrax benzoin nevű fából nyerik. Évente egy ilyen fa 2 kg gyantát ad. A parfumeriában használják.

A guajak gyantát a Guajacum officinale nevű fából olymódon termelik, hogy vagy megsebzik, vagy pedig a fának a gesztjét gyengén destillálják. A gyanta guajakgyantasavat, guajakon savakat és azonkívül gummit tartalmaz. E gyanta alkoholban barna színnel oldódik, ellenben oxydáló szerek hatása alatt megkékül. Ozonnal szemben nagyon érzékeny reagens.

A borostyán az őskori fenyőfélék gyantája. A borostyánnak főalkotó része a borostyánsavnak succinoresinollal való esterje és az isoborneol. Könnyen ég és igen kellemes szagot terjeszt. Színe a sárgától a fehérig változik, alkoholban és terpentinolajban könnyen oldódik.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Sterinek.

A növényi és állati szervezetben még nem egészen ismert összetételű, terpenszerű vegyületek vannak elterjedve, amelyek zsírsavakkal estereket képeznek, azonban glycerint nem tartalmaznak. Ilyenek az állatvilágban a zoosterinek, a növényvilágban pedig a phytosterinek. A legismertebb zoosterin a cholesterin, amellyel a phytosterinek is rokonságban vannak.

Zoosterinek. Az állatvilágban előforduló sterinek összefoglaló néven „zoosterinek". Egyik ilyen sterin a

cholesterin ($C_{27}H_{45}OH$). Cyklusos másodlagos alkohol, amelynek structurája *Windaus* vizsgálatai alapján eléggé ugyan, de még nem egészen tisztázott. Biztos, hogy négy cyklohexan gyűrűből és egy isooctyl mellékláncból áll. Továbbá van benne egy kettősen kapcsolt carbon atompár és legalább két asymmetrikus carbon atom, tehát több isomer alakban fordulhat elő.

A cholesterin fényes lemezeket képez, amelyek conc. kénsav hatása alatt terpenszerű vegyületeket alkotnak. Gyönyörűen kristályosodó vegyület. Chloroformban oldva ecetsavanhydriddel és kénsavval először piros színt ad, amely átalakul ibolya és végül zöld színné. A cholesterin színreactióját azonban a gyantasavak és terpenalkoholok is adják. Jellemző, hogy saponinekkel oldhatatlan csapadékot alkot.

A cholesterin az epekövek 90%-át teszi ki, azonkívül előfordul az agyban, a hátgerincagyban és a mellékvesében. A cholesterin szabad állapotban is előfordul és a sejtanyag cseréjében fontos szerepet játszhatik. Esterjei a vérben, a vesében, a gyapjúzsírban találhatók.

A koprosterin szintén zoosterin, amely az emberi ürülékben fordul elő.

Phytosterinek. Ezek szintén zsírsavakhoz kapcsolt, a cholesterinhez hasonló vegyületek és a növényvilágban fordulnak elő. Jellemző rájuk, hogy növényekkel a növényevők belébe kerülnek, a bél falain keresztül vándorolván, cholesterinné alakulnak át. A phytosterinek szintén telítetlen alkoholok és a növény legkülönbözőbb részeiben fordulnak elő. Ilyen phytosterin

a sitosterin ($C_{27}H_{45}OH$), amely magasabb rendű növényekben fordul elő és pld. lenolajból elég könnyen előállítható.

Igen fontos phytosterin

az ergosterin ($C_{27}H_{41}OH$), amely az anyarozsban és az erjesztő sejtekben fordul elő. Az ergosterin másodlagos cyklusos

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

alkohol, amelyben három kettősen kapcsolt carbon atompár fordul elő. Felette nagy fontossággal bír azon tulajdonságánál fogva, hogy ultraviolett sugarak hatása alatt olyan anyaggá alakul át, amely legkisebb mennyiségben gyógyítja az angolkórt és amit ennélfogva *vitamin*-nak kell tartanunk.*) A növényi phytosterinek szerkezete szintén nincs tisztázva.

Epesavak (Cholsavak).

Az emberek és állatok epéjében cholesterinhez közel álló vegyületek fordulnak elő; ezek az epesavak, amelyek a zsírok bontását és felemésztését segítik elő. Ezek a zsírokat emulsióba hozzák, miáltal az enzymhatás jobb lesz. Valószínű, hogy cholesterinből keletkeznek. *Wieland* munkái nagyban kimutatták a szerkezetüket.

Cholsav $[C_{23}H_{36}(OH)_3COOH]$. Szabadon nem fordul elő, hanem glykokollal glykokollsavat, taurinnel taurocholsavat alkot, amely utóbbi a kutya epéjének főalkotó részét képezi. Az emberi epében a desoxycholsav $[C_{23}H_{37}(OH)_2COOH]$, továbbá a szépen kristályosodó litocholsav ($C_{24}H_{40}O_3$) is előfordul.

Az epesavak mérgesek, haemolytikus hatást idéznek elő, azután a szívre is hathatnak, mint a saponinek. Az epesavakhoz közel állanak egyes állati mérgek, így pld. a *bufotalin*, amely a varangyos béka mérges anyagának alkotó része.

VEGYÜLETEK TÖBB OLYAN BENZOLGYÖKKEL, MELYEK CARBONON KERESZTÜL KAPCSOLÓDNAK

Diphenyl ($C_6H_5—C_6H_5$). Nagy, fényes lemezeket képez, amelyek 69 C°-nál olvadnak.

Előállíthatjuk a *Fittig*-féle synthezis segítségével, ha egy visszafolyó hűtővel ellátott lombikban brombenzolt finom natriumforgácscsal kezelünk:

$$2(C_6H_5Br) + 2Na = 2NaBr + C_6H_5—C_6H_5$$

Diphenyl keletkezik még úgy is, ha benzol gőzöket oly izzó vascsöveken vezetjük keresztül, amelyek horzsakövet tartalmaznak.

Benzidin ($NH_2—C_6H_4—C_6H_4—NH_2$). Fényes kristályokat képez, amelyek 128 C°-nál olvadnak; vacuumban bomlás nélkül destillálnak. Szerkezete egy diphenyl, amelyben két H atom két

*) Mint gyógyszer „Vigantol" néven van forgalomban.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

NH_2 gyökkel van helyettesítve. Nagy mennyiségben azobenzol savanyú oldatban való reductiójánál keletkezik. Ennél a reactiónál először hydrazobenzol képződik, amely erős savak hatása alatt, intramolekuláris változást szenvedvén, benzidint ad:

$$C_6H_5—N=N—C_6H_5, \quad C_6H_5NH—NH—C_6H_5, \quad NH_2—C_6H_4—C_6H_4—NH_2$$

A benzidin H_2O_2-vel, jégecet jelenlétében a vérrel még nyomokban is zöldtől kékig terjedő színeződéssel reagál.

A benzidin képezi a dissazo festékek alapanyagát, mivel könnyen diazotálható. A keletkezett diazonium sók phenolokkal, vagy aminokkal adják a dissazo festékeket, amelyek a gyapotot pácok nélkül festik:

$$HClNH_2—C_6H_4—C_6H_4NH_2HCl + 2HCl + 2KNO_2 =$$
$$= ClN_2—C_6H_4—C_6H_4—N_2Cl + 2KCl + 4H_2O$$
tetrazochlorid

A tetrazzochlorid két molekula naphtion savval condensálódik és képezi

a kongóvöröst, amelynek nagy szerepe van ezeknek a festékeknek történelmében:

$$ClN_2—C_6H_4—C_6H_4—N_2Cl + 2(NH_2—C_{10}H_6—HSO_3) =$$
naphtionsav

$$= \begin{pmatrix} HSO_3 \\ NH_2 \end{pmatrix} > C_{10}H_5N=N—C_6H_4—C_6H_4—N=N—C_{10}H_5 < \begin{matrix} NH_2 \\ HSO_3 \end{matrix} \Big) + 2HCl$$
A

A-nak a natrium sója a kongóvörös, amely a titrimetriában mint indicator szerepel, amennyiben savanyú oldatban kék, lúgos oldatban pedig vörös színt ad. Ha a kongóvörösben a két phenylgyökbe még két CH_3 gyököt helyettesítünk, keletkezik

a benzopurpurin, amely nagyon szép vörös festék.

Ha a tetrazodiphenylchloridot salicylsavval codenzáljuk, keletkezik egy sav, amelynek natrium sója a sárga

chrisamin festéket adja:

$$COOH—C_6H_3OH—N=N—C_6H_4—C_6H_4—N=N—C_6H_3—OHCOOH$$
chrisaminsárga

A dissazo festékek pácoló szer igénybevétele nélkül festik meg a gyapotot, aminek valószínűleg adsorptio lesz az oka. Ha a megfestett szálat fémsókkal kezeljük, nagyon tartós lakkok keletkeznek. A dissazo festékek hátránya, hogy savakkal szemben érzékenyek.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Diphenylmethan és leszármazottjai.

Diphenylmethan ($C_6H_5—CH_2—C_6H_5$). Színtelen, narancsszagú tűket képez, amelyek 26 C°-nál olvadnak.

Előállítható a *Friedel-Kraft*-féle synthezis segítségével, ha benzoylchloridot és benzolt zinkpor, vagy $AlCl_3$ jelenlétében hevítünk.

$$C_6H_5CH_2—Cl + C_6H_6 = C_6H_5CH_2—C_6H_5 + HCl$$

Előállítható azonkívül methylenchloridból, ha azt $AlCl_3$ jelenlétében benzollal kezeljük:

$$CH_2Cl_2 + 2C_6H_6 = 2HCl + C_6H_5—CH_2—C_6H_5$$

Fluoren $\left(\begin{matrix}C_6H_4\\ \\ C_6H_4\end{matrix}\right\rangle CH_2)$. Színtelen lemezek, amelyek alkoholos oldatban gyengén fluoreskálnak. Képződik az ellagcsersavból, ha azt zinkporral destilláljuk, vagy ha diphenylmethant izzó csöveken vezetünk keresztül.

Triphenylmethan és leszármazottjai.

Triphenylmethan [$CH(C_6H_5)_3$]. Ez a vegyület olyan methan, amelyben három H atomot phenylgyökökkel helyettesítettünk. A triphenylmethan festékek alapanyagát képezi.

Vékony, lemezes kristályokat képez, amelyek alkoholban, aetherben és benzolban könnyen oldódnak, 93 C°-nál olvadnak és 359 C°-nál forrnak.

A triphenylmethannal való vizsgálatok azt mutatják, hogy levezethetők belőle olyan vegyületek, amelyeknél fel kell tételeznünk, hogy a carbon atom három vegyértékű is lehet. Így, ha triphenylmethylchloridot [$CCl—C_6H_5)_3$] benzololdatban a levegő oxygénjének kizárásával higannyal, ezüsttel, vagy zinkkel kezeljük, akkor az oldat meg fog sárgulni; ebből concentratio utján színtelen kristályok válnak le. Ez a vegyület a hexaphenylaethan [$(C_6H_5)_3C—C(C_6H_5)_3$], amely oldatban dissociál a sárga triphenylmethylre [$(C_6H_5)_3—C$]. Ez egy olyan gyök, amely egy háromértékű carbon atomot tartalmaz.

A triphenylmethan előállítható benzol és chloroform hevítésével $AlCl_3$ jelenlétében:

$$CHCl_3 + 3C_6H_6 = CH—(C_6H_5)_3 + 3HCl$$

továbbá a *Kraft-Friedel*-féle synthezis segítségével:

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

$$C_6H_5CH{-}Cl_2 + 2C_6H_6 = 2HCl + C_6H_5CH{-}(C_6H_5)_2$$

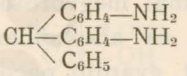
ahol mint katalizátor szintén $AlCl_3$ szerepel.

A triphenylmethan előállítható benzaldehydből és benzolból is, ha azokat vízelvonó szerrel való kezelés mellett $ZnCl_2$-el hozzuk össze.

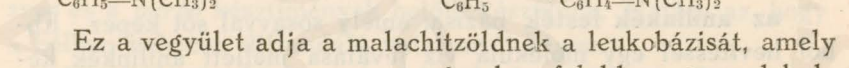
Triphenylmethan festékek.

A triphenylmethan maga nem festék, de származékai négy festékcsoportot alkotnak és pedig a malachitzöld, a rosanilin, az aurin és az eosin festékeket, amelyek szerkezete még nincs egészen tisztázva. Összefoglaló néven ezek a *triphenylmethan festékek.*

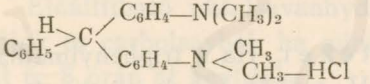
Malachitzöld festékcsoport. **Malachitzöld.** A triphenylmethan phenylgyökjeiben lévő két H atomot amingyökökkel helyettesítve, a diamidotriphenylmethan keletkezik, amelyből e csoport festékei származnak. Ha dimethylanilint, benzaldehydet és porrá tört $ZnCl_2$-el hevítünk, akkor víz kiválás mellett a tetramethyldiamidotriphenyl keletkezik.



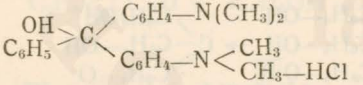
diamidotriphenylmethan



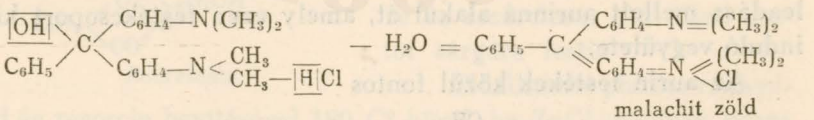
Ez a vegyület adja a malachitzöldnek a leukobázisát, amely sósavban feloldva egy molekula HCl-t vesz fel, a leukobázis sóját képezvén.



Ez a só savas oldatban PbO_2 segítségével oxydálva tertier alkohollá alakul át, amely a malachitzöld festékbázisa.

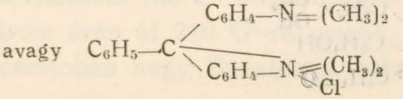


Ha a festékbázis oldatából a Pb-t eltávolítjuk és azután hevítjük, úgy az elveszít egy molekula vizet és malachitzölddé alakul át, amely azonban két alakban tételezhető fel:



malachit zöld

avagy

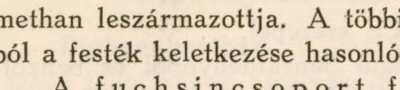


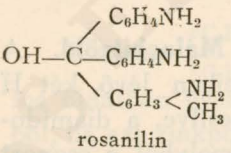
malachit zöld

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A szerkezetből látható, hogy ez a festék a diamidotriphenylmethan leszármazottja. A többi festékcsoportban a leukobázisból a festék keletkezése hasonló módon történik.

A fuchsincsoport festékei. **Fuchsin.** Ha a triphenylmethanban három amingyököt helyettesítünk a phenylgyökbe, a triamidotriphenylmethan keletkezik. Ebbe még egy CH_3 gyököt bevezetve, *leukanilin* keletkezik, amely a fuchsin leukobázisa. Ezt oxydálva, keletkezik a rosanilin festékbázis, amely sósavval sót képez, amelynek melegítésével víz leválása mellett fuchsin képződik:





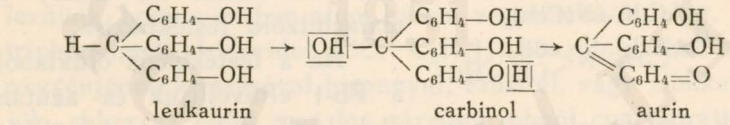
rosanilin

A fuchsin négy molekula vízzel kristályosodik, erős sósavas oldatban színtelen lesz, de higítással egy savgyököt tartalmazó só keletkezvén, az oldat azonnal megvörösödik. A fuchsin forró vízben és alkoholban könnyen oldódik és a selymet, gyapjut pácolás nélkül, a gyapotot tanninnal való pácolás után festi meg. Nem fénytálló festék.

Ha rosanilinben minden amingyök egyik hydrogenjét phenylgyökkel helyettesítjük, képződik

az anilinkék festék bázisa, amely sósavval sót képez. Ebből hevítéssel egy molekula víz leválása mellett anilinkék keletkezik.

Az aurincsoport festékei. Ha a triphenylmethan három phenylgyökében három OH gyököt behelyettesítünk, a leukaurin keletkezik:

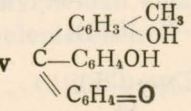


leukaurin carbinol aurin

mely oxydálva egy carbinolt képez. Ez hevítve egy molekula víz leadása mellett aurinná alakul át, amely ezen festékcsoport kiinduló vegyülete.

Az aurin festékek közül fontos

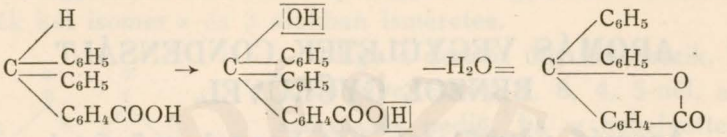
a rosolsav



A triphenylmethancarbonsav festékcso-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

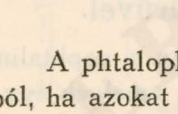
port (eosin festékek). Ha triphenylmethanba egy COOH csoportot vezetünk be, egy olyan carbonsavat kapunk, amely oxydálva carbinollá és carbonsavvá alakul át. Ez hevítve egy molekula vizet veszít és phtalophenont képez, amely az eosin, phtalein és fluorescein festékek alapanyaga:



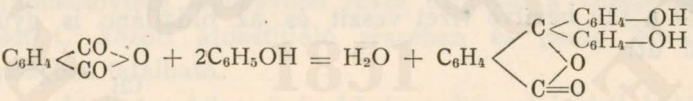
phtalophenon

A phtalophenon előállítható phtalsavanhydridból és benzolból, ha azokat $AlCl_3$-al hevítjük.

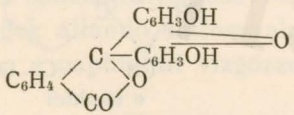
Phenolphtalein. Ha phtalophenon két phenylgyökébe két OH csoportot vezetünk, képződik a phenolphtalein. A phenolphtalein fehér színű por, amely aethyl- és methylalkoholban könnyen oldódik. A phenolphtalein oldata lúgokkal vörös színeződést ad. A vörös szín azért keletkezik, mert phenol természeténél fogva alkaliákkal sót alkot, amely disociálva adja a vörös festéket. A phenolphtalein kitünő hashajtószer és a *purgó* készítmények belőle készülnek. Hatása az, hogy a bélben nehezen diffundáló natriumsót képez.



Előállítható phtalsavanhydridből, ha azt conc. kénsavban oldjuk és carbolsavból, ha mindkettőt 120 C° hőmérséklet mellett 6—8 órán át hevítjük:



Fluorescein. Alkáliákban sárgásvörös színnel oldódik és híg oldatban szépen fluoreskál. Érzékeny reagens phtalsavanhydridre és resorcinra. Az állati rostot sárgára festi.



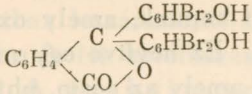
flourescein

Előállítható phtalsavanhydrid és resorcin hevítésével 180 C° körül, ha $ZnCl_2$-t adnak hozzá és a hevítést három órán át 210 C°-ra emelik.

Ha a fluoresceinben négy Br atomot helyettesítünk, keletkezik

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

az eosin. Az eosin fluorescein alkoholos oldatából úgy készül, hogy brómot csepegtetünk beléje.



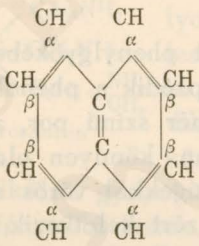
eosin

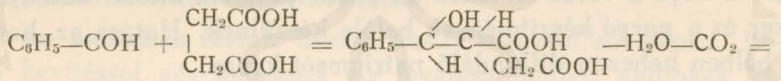
A triphenylmethan festékek a gyapjut pácok nélkül festik, selymet és bőrt azonban ritkán festenek velük. Gyapotot és más növényi rostokat csak pácolás után festhetünk velük.

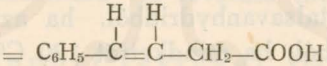
AROMÁS VEGYÜLETEK CONDENSÁLT BENZOL GYŰRŰVEL.

Aromás vegyületek két benzol gyűrűvel.

Naphtalin. A szerkezeti képlet mutatja, hogy a naphtalin két benzol gyökből áll, amelyek egymással két orthoállású carbon atommal kapcsolódnak. Szerkezetét az α naphtol ($C_{10}H_7OH$) synthetikus előállításával érthetjük meg. Benzaldehyd és borostyánkősav ecetsavanhydrid hatása alatt egy molekula CO_2-t és H_2O-t veszítenek és γ phenylisocrotonsavat képeznek:

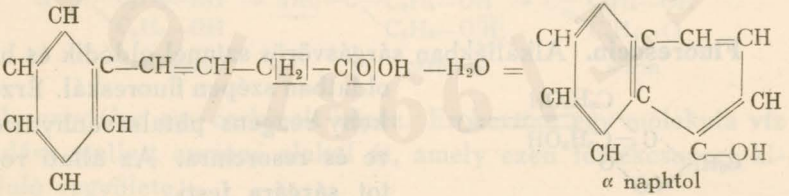






phenylisocrotonsav

Ez a sav hevítve vizet veszít és az oldallánc is gyűrűvé alakul át:



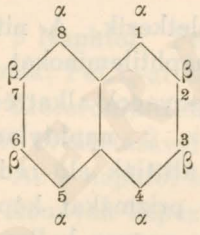
α naphtol

miközben α naphtol képződik. Az α naphtol pedig naphtalin, amelyben egy OH gyök be van helyettesítve.

Hogy benne két orthoállású carbon atom kapcsolódik, azt onnan következtetjük, hogy oxydálva orthophtalsav keletkezik belőle.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A naphtalinban a két benzolgyök condensatiója folytán a két benzolgyök tulajdonságaiban némi változást is szenved. Így a naphtalin könnyebben vehet fel H atomokat, mint a benzol, azonkívül phenoljai sokkal határozottabb alkoholos tulajdonságúak, mint a benzol phenoljai. A naphtalinnál az isomeriák száma sokkal nagyobb, mint a benzolnál, így már egy monosubstitutiós termék két isomer α és β alakban ismeretes.



Egy α derivát úgy keletkezik, ha a behelyettesítést 1, 8, 4, 5-nél, a β származék pedig, ha a behelyettesítést 2, 3, 6, 7 carbon atomoknál végezzük. Így ismerünk egy α és β naphtolt ($C_{10}H_7OH$). Két H atom kicserélése esetén a keletkezett biszármazékok száma már 10 és három H kicserélésénél az isomeriák száma még nagyobb.

Fehér, fénylő, aromás szagú kristályokat képez, amelyek 80 C°-nál olvadnak és 218 C°-nál forrnak, vízben oldhatatlanok, de forró alkoholban és aetherben könnyen oldódnak. A levegőn fényes, kormozó lánggal ég el. A naphtalin a világító gázban is megtalálható és annak fényerejét emeli. A természetben a Liquidambar kérgéből kapott olajban fordul elő. Ha acethylent, vagy aethylent ízzó csöveken vezetünk keresztül, akkor ezek naphtalinná condensálódnak. Nagyobb mennyiségben fordul elő a kőszénkátrányban, valamint a könnyű olajokban, ahová azért kerül, mert már aránylag alacsony hőmérsékletnél sublimál. A naphtalinmennyiség legnagyobb része azonban a középolajnak 200—240 C° között átdestilláló részében és pedig 20—30% mennyiségben található.

A naphtalint a könnyű és közép nehéz olajokból hűtéssel kikristályosítják és kipréselik, azután egy kevés NaOH-al kimosák és concentrált kénsavval hevítik, hogy más jelenlévő tisztátlanságok állandó sulfosavakat képezzenek. Ebből a keverékből azután a naphtalint vízgőzzel távolítják el.

Naphtalin származékok.

Naphtalin halogen származékok. Ha forrásban lévő naphtalinba Cl-t, vagy Br-t vezetünk, akkor α naphtalin halogenek keletkeznek ($C_{10}H_7Cl$; $C_{10}H_7Br$), amelyekben a halogent könnyen kicserélhetjük más gyökökkel. Jellemző reájuk,

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

hogy KOH-al nem reagálnak. A β halogenek más β vegyületekből is előállíthatók.

Naphtalin nitroderivatok. α **Nitronaphtalin** ($C_{10}H_7NO_2$). Hosszú, sárga tűket képez, amelyek 61 C°-nál olvadnak (a β modificatio 79 C°nál olvad). Képződik, ha naphtalint concentrált salétromsavval nitrálunk:

$$C_{10}H_8 + HNO_3 = H_2O + C_{10}H_7NO_2$$

Chromsavval oxydálva nitrophtalsav keletkezik. A nitronaphtalin reductiójával kapjuk a megfelelő naphtilaminokat.

A dinitronaphtalin a biztonsági robbanó anyagok alkatrésze.

Naphtalin aminderivátok. α, β **naphtylamin** ($C_{10}H_7NH_2$). A megfelelő nitronaphtalinból állítják elő reductio segítségével. Az α modificatio színtelen prizmákat képez, amelyek 50 C°-nál olvadnak, sublimálhatók és nagyon kellemetlen szagúak. Sói $FeCl_3$-al kék csapadékot adnak. A β naphtylamin β naphtolból képződik, ha azt ammoniával 2—3 napig 160 C° mellett hevítjük.

Ez a reactio ellentétben van a phenol tulajdonságokkal, miután a phenol ammoniával nagyon nehezen ad anilint. Szagtalan lemezek, amelyek 112 C°-nál olvadnak, $FeCl_3$-al nem adnak kék csapadékot.

E két naphtylamin azért fontos, mert diazotálhatók és több festéknek alapanyagát képezik. Ilyen festékek többek között a *magdalavörös* és a *benzopurpurinek*.

Naphtalinsulfosavak. **Naphtalinsulfosav.** Az α sav 90 C°-nál olvadó kristályokat képez, amelyek nagyon nehezen szívják magukba a vizet, 160 C°-ra felmelegítve, átalakul β naphtalinsulfosavvá. A β sav lemezei 101 C°-nál olvadnak. A β savat majd az összes β naphtalin derivatok előállítására használják, de különösen naphtolt készítenek belőle a festékiparban.

Úgy állítható elő, ha naphtalint conc. kénsavval hevítünk:

$$C_{10}H_8 + H_2SO_4 = C_{10}H_7HSO_3 + H_2O$$

Ha a hevítést 100 C° mellett eszközöljük, akkor 4 rész α és 1 rész β sulfosav keletkezik, míg 170 C°-nál 4 rész β és 1 rész α sulfosav képződik. A felesleges kénsavat mésszel gyps alakjában eltávolítva, az oldatban a két sulfosav calciumsója visszamarad. A bepárlásnál először a nehezen oldódó β só kristályosodik ki és így a két sav egymástól elválasztható.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Naphtolok. α **Naphtol.** Selyemfényű, mérges tűket képez, amelyek 96 C°-nál olvadnak és 280 C°-nál forrnak; forró vízben nehezen, alkoholban és aetherben azonban könnyen oldódnak. Az α naphtol vaschloriddal ibolyaszínű csapadékot ad.

Előfordul a kőszénkátrányban. Mesterségesen naphtalinsulfosavból állítják elő, ha azt KOH-al olvasztják:

$$C_{10}H_7HSO_3 + KOH = KHSO_3 + \underset{\alpha\text{ naphtol}}{C_{10}H_7OH}$$

β **Naphtol.** Fehér lemezeket alkot, amelyek 122 C°-nál olvadnak; $FeCl_3$-al zöld csapadékot ad.

Előfordul szintén a kőszénkátrányban. Naphtalinsulfosav és KOH olvasztásával állítják elő.

Az β naphtol fertőtlenítő szer és phenolos tulajdonságokkal bír, könnyen képez aethereket. Ez a vegyület a festékiparban fontos.

1, 2, 4 dinitronaphtol $[C_{10}H_5(OH)(NO_2)_2]$. Sárga tűket képez, amelyek 138 C°-nál olvadnak. Naphtol nitrálásával állítható elő. Ammonium-, Na- és Ca sói a pamutot savanyú oldatban sárgára festik. Ez a *martiussárga festék.* A festékiparban az α *naphtolsulfosavak* $[C_{10}H_6(OH)HSO_3]$ is fontosak.

Naphtolazofestékek. A naphtolok benzollal és naphtoldiazonium sókkal nagyon értékes festékeket adnak. Ilyen festék a többiek között az orange II. és a valódi vörös.

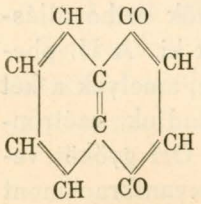
β **Naphtolorange,** vagy **orange II.** Vöröses por, amely gyapjut és selymet narancssszínűre fest.

Előállítható, ha 1, 4 sulfanilsavat diazotálunk és a keletkezett diazonium sót β naphtollal condensáljuk. A keletkezett sulfosav natrium sója az orange II., vagy β naphtolorange:

$$\underset{\text{orange II.}}{HSO_3—C_6H_4—N=N—C_{10}H_7OH}$$

A valódi vörös A $(C_{10}H_7OH—N=N—C_{10}H_5HSO_3)$. Naphtylsulfosav diazotálásával és a keletkezett diazonium sónak β naphtolsulphosav által előidézett condensatiójával állítják elő. A valódi vörös a gyapjut vörösre festi, de már nem használják.

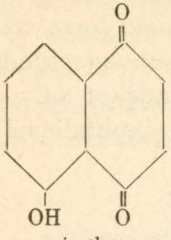
Naphtochinon. α, β és amphi alakban ismeretes. α naphtochinon képződik, ha a naphtalint chromsavval oxydáljuk és azután jégecetben oldjuk. Sárga, szagos tűk, amelyek 125 C°-nál olvadnak. Oxydálva phtalsav keletkezik belőle. A naphtochinon keton tulajdonságokkal bír, amennyiben oximokat alkot.



α modificatio

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A α naphtochinon leszármazottja a *juglon*, amely vegyület a dió zöld részeiben fordul elő. Ez a vegyület okozza azt, hogy a dió és zöld héja a kezet feketére festi. A dió jellegzetes szaga szintén ettől a vegyülettől ered. Vöröses sárga, hosszú kristályok, amelyek vizes alkáliban és concentrált kénsavban élénk vörös színnel oldódnak.

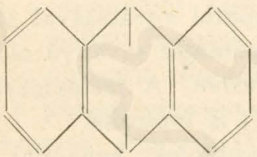


juglon

A β modificatio β naphtol oxydatiójával keletkezik. Az amphi modificatio szagtalan prizmákat képez, amelyek 135 C°-nál megszürkülnek.

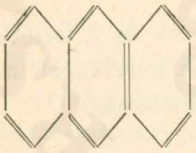
Aromás vegyületek három benzolgyűrűvel.

Anthracen $(C_{14}H_{10})$; $(C_6H_4\langle\begin{matrix}CH\\|\\CH\end{matrix}\rangle C_6H_4)$. Az anthracen képlete mutatja, hogy két benzolgyök van benne ortho állásban, a



csoporthoz kapcsolva azonban *Armstrong* szerint az anthracenben az értékűségek elhelyezése még másképp is elképzelhető.

Hogy a két szélső benzolgyök ortho állásban kapcsolódik, azt következőképen bizonyíthatjuk. Orthophtalsavanhydrid brommal kezelve bromphtalsavanhydridet képez:


Armstrong szerint

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle O \rightarrow C_6H_3Br\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle O$$

amely benzollal $AlCl_3$ jelenlétében hevítve bromanthrachinonná alakul át:

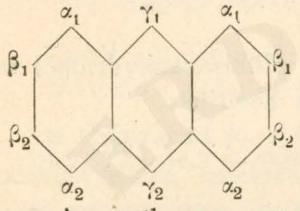
$$C_6H_3Br\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle O + C_6H_6 = H_2O + \overset{I}{C_6H_3Br}\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle\overset{II}{C_6H_4}$$

bromantrachinon

Ebben az I. phenylengyöknél a két CO gyök ortho állásban van, mert hiszen ortho vegyületből indultunk ki. A II. phenylengyökben ismeretlen azon carbonoknak helye, amelyek a két carbonylgyökhöz kapcsolódnak. Hogy ezt megtudjuk, szétroncsoljuk az I. benzolgyököt úgy, hogy Br helyett OH gyököt vezetünk be és most a keletkezett monooxyanthrachinont

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

($C_6H_3OH<^{CO}_{CO}>C_6H_4$) oxydáljuk, miáltal elérjük azt, hogy mivel az I. benzolgyök már egy OH gyököt tartalmaz, az oxydatio itt is fog folytatódni, tekintve, hogy az OH gyök miatt az oxydatio itt már előbb megkezdődött s emiatt a II. benzolgyök nem támadtatik meg. Az oxydatio az I. gyököt széntroncsolja és terméke egy orthophtalsav, ami annak a jele, hogy a II. gyökben a két carbonylgyök két ortho állású carbon atomhoz kapcsolódik.



Az anthracennel az isomeriák száma nagy; így egy H atom helyettesítésénél három isomer és pedig α β, γ vegyület keletkezik. Ha pedig két H atomot helyettesítünk, már 15 isomeria lehetséges.

Az anthracen színtelen lemezeket képez, amelyek vízben oldhatatlanok, aetherben, alkoholban nehezen, de forró benzolban könnyen oldódnak. 217 C^0-nál olvad, 351 C^0-nál pedig forr. Tiszta állapotban fluorescál. A napfény hatása alatt polymerisálódik, $C_{28}H_{20}$-t képezvén, de sötétben megint anthracenné alakul vissza. Pikrinsavval additiós terméket képez, reducálva anthracenhydrinné ($C_6H_4<^{CH_2}_{CH_2}>C_6H_4$), oxydálva pedig anthrachinonná ($C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_4$) alakul át.

Az anthracen a kőszén lepárlásánál keletkezik, azonkívül a növényvilágban is szerepel, mivel leszármazottai egyes Leguminosék, Ramnaceák gyökerében, földalatti szárban és a kéregben vörös vagy sárga, glycosida szerkezetű festékeket képeznek. Az anthracent az anthracenolaj fractionálásával állítják elő, amely 50%-os anthracent adhat. Ha ebből a keverékből centrifugálással eltávolítják a folyékony anyagot, azután vízmentessé teszik és piridin bázisokkal olvasztják össze, úgy a phenantren, carbazol, acridin eltávolítható belőle, tekintve, hogy ezek a piridin bázisok által feloldódnak. Így 95%-os anthracen nyerhető. Az anthracen még K_2CO_3-al is tisztítható. Ilyenkor azonban az anthracen és phenanthren keverékét kapjuk, amelyeket toluollal el kell választani.

Synthetikus úton styrolból és toluolból conc. kénsav hatása segítségével állíthatjuk elő:

$$C_6H_5CH{=}CH_2 + C_6H_5CH_3 = C_6H_5CH<^{CH_3}_{CH_2-C_6H_5} \rightarrow CH_4 + H_2 =$$

$$= C_6H_4<^{CH}_{CH}>C_6H_4$$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Először egy aromás carbonhydrogen keletkezik, amely a hevítésnél egy molekula methant és H-t veszítve, anthracenná alakul át.

Ha két molekula benzolt $AlCl_3$ jelenlétében tetrabromaethannal hevítünk, szintén anthracen keletkezik. Ez a reactio az anthracen szerkezetéről is felvilágosítást nyújt:

$$2(C_6H_6) + Br_2—CH—CH—Br_2 = 4HBr + C_6H_4\begin{matrix}CH\\|\\CH\end{matrix}C_6H_4$$

Az anthracen előállítható azonkívül phtalsavanhydridből és benzolból, ha azokat $AlCl_3$ jelenlétében hevítjük:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O + C_6H_6=C_6H_4<\begin{matrix}CO—C_6H_5\\COOH\end{matrix} —H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4$$

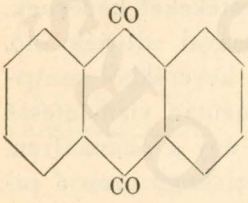
$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4 + 3H_2 = 2H_2O + C_6H_4\begin{matrix}CH\\|\\CH\end{matrix}C_6H_4$$

mikor először anthrachinon képződik, amely reducálva anthracent ad.

Ha krapp festéket (alizarint) magas hőmérsékletnél hydrogen athmosphaerában Zn porral reducálunk, anthracen keletkezik:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_2(OH)_2 + 4Zn + H_2 = C_6H_4\begin{matrix}CH\\|\\CH\end{matrix}C_6H_4 + 4ZnO$$

Anthrachinon ($C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4$). Sárga, 286 C°-nál olvadó kristályok. Nehezen oxydálható; keton tulajdonságokkal bír, oximokat alkot és könnyen vezethető beléje a sulphogyök.



Ennek a vegyületnek a leszármazottai a növényvilágban glycosida szerkezetű festőanyagokat képeznek.

Előállítható, ha anthracent $K_2Cr_2O_7$, vagy HNO_3 segítségével oxydáljuk, vagy ha benzoesavas Ca-ot destillálunk:

$$(C_6H_5COO)_2Ca = CaO + H_2O + C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4$$

Zinkporral és NaOH-al hevítve oxyanthranolt $\left(C_6H_4<\begin{matrix}CH—OH\\CO\end{matrix}>C_6H_4\right)$ képez, amely alkáliákban vérvörös színnel oldódik. Ez a reactio használatos az anthrachinon kimutatására.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Oxyanthrachinonok.

Monooxyanthrachinon $[C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_3(OH)]$. Aranysárga lemezek. Előállítható, ha β anthrachinon monosulfosavas natriumot NaOH-al hevítünk:

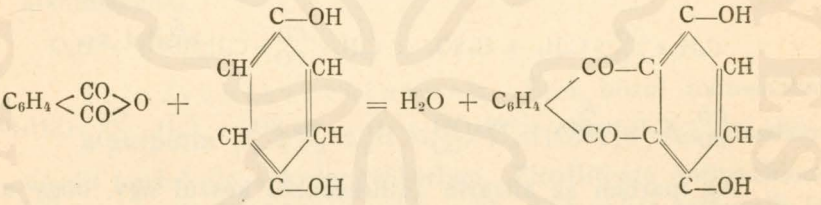
$$\beta,\ C_6H_4{=}(CO)_2{=}C_6H_3{-}Na_2SO_3 + NaOH =$$
$$= Na_2SO_3 + C_6H_4{=}(CO)_2{=}C_6H_3(OH)$$

Ennél a reactionál azonban α modificatio is keletkezik.

Dioxyanthrachinonok. Közülük megemlítjük

a chinizarint $[\alpha_1\ \alpha_2\ C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_2(OH)_2]$. Sárgavörös lemezeket alkot, amelyek alkáliákban ibolya színnel oldódnak, maga azonban nem festék, hanem csak isomer az alizarin vörös festékkel.

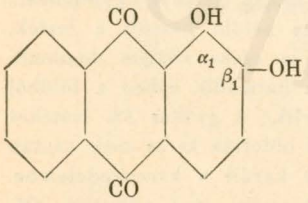
Előállítható phtalsavanhydrid, hydrochinon és conc. kénsav hevítése által:



A chinizarin előállítható még $\alpha_1\ \alpha_2$ dibromanthrachinonból kálilúg segítségével:

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_2Br_2 + 2KOH = 2KBr + C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_2(OH)_2$$

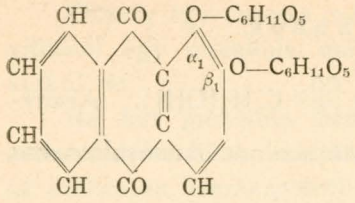
Alizarin (krapp festék) $[\alpha_1\ \beta_1\ C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_2(OH)_2]$.



Gyönyörű vörös prizmákat képez, amelyek 289 C°-nál olvadnak és könnyen sublimálhatók; alkoholban, aetherben könnyen oldódnak és lúgokban ibolya színnel oldódnak fel.

Az alizarin a Rubia tinctoria és Oldenlandia umbellata gyökerében (krappgyökér) glycosida alakban fordul elő. Ez a glycosida a *rubetrinsav*, amely könnyen bomlik és híg savakkal főzve, vagy enzymek hatása alatt hydrolyzál, miközben szőlőcukorrá és alizarinná bomlik:

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.



rubetrinsav

$$+ 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 +$$

$$+ \alpha_1\ \beta_1\ C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}C_6H_2{<}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

Alizarin synthetikusan előállítható phtalsavanhydrid és pyrocatechin olvasztása által:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}O + C_6H_4(OH)_2 = H_2O + C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}C_6H_2(OH)_2$$

Ha anthracent jégecetes oldatban salétromsavval anthrachinonná oxydálunk és a keletkezett anthrachinont concentrált kénsavval β anthrachinonmonosulfosavvá alakítjuk át, akkor az natriumcarbonattal monosulfosavas natriumot ad, amely elkülöníthető. Ha most a β anthrachinonmonosulfosavas natriumot NaOH-al olvasztjuk, akkor alizarinnatrium keletkezik, amelyből kénsav segítségével az alizarin felszabadítható:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}C_6H_4 + H_2SO_4 = C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}C_6H_3\overset{\beta_1}{H}SO_3 + H_2O$$

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}C_6H_3\overset{\beta_1}{Na}SO_3 + 3NaOH + O = Na_2SO_3 + C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}C_6H_3(\overset{\alpha_1\ \beta_1}{ONa})_2$$

Az iparban az alizarin anthracenből készül úgy, hogy azt $K_2Cr_2O_7$-al anthrachinonná oxydálják, amely conc. kénsavval anthrachinonmonosulfosavat képez. Ezt több napon keresztül NaOH-al nyomás alatt olvasztják, mikor is alizarinnatrium keletkezik, melyből vízben feloldva és sósavval kezelve, az alizarin kicsapódik. Ezután leszűrik és megszárítják.

A krappal már az egyptomiak festettek. A krapp növényt Egyptomban, Syriában, Görögországban nagyban termelték és belőle készült a festék, amely a mesterséges alizarin feltalálása előtt az egész világon dominált.

A Rubia tinctora évelő növény, amelyet a harmadik évben a földből kitépnek és gyökereit megszárítás után porrá őrlik. A gyökér 3% festéket tartalmaz. A gyökérből a festéket oldószerekkel oldották ki és csak azután jött forgalomba, vagy pedig maga a gyökérpor került a kereskedelembe. Amióta *Graebe* és *Lieberman* az alizarint mesterséges úton állították elő, azóta a mesterséges termék teljesen kiszorította a természetes krappot.

Az alizarin csak pácok segítségével festi meg az állati, vagy növényi származású rostot. A festés ezzel és a többi anthrachinon festékekkel a következőképen történik.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Régebben a fehérített gyapotot avas olivaolaj szódaoldatos emulsiójába tették, azután a levegőn megszárították, mire a gyapoton az olaj oxysavakká oxydálódott. Ezt követőleg a gyapotot cserzőanyagokkal, timsóval kezelték és csak azután történt a festés alizarinnal.

Ma a gyapotot alizarinnal való festés előtt ricinuskénsavval áztatják, megszárítják és azután aluminiumacetattal pácolják. Az ilymódon elkészített gyapot mésztartalmú alizarin fürdőbe kerül, mire vörösre festődik. Ezt a festő eljárást *új vörös* vagy *török vörös olaj* eljárásnak nevezik. Alizarinnal való festésnél vaspácot és chrompácokat is alkalmaznak, amikor ibolya- és kék színek képződnek.

Ha az alizarinban egy NO_2 gyököt helyettesítünk,

α_1 β_1 β_2 **alizarin narancsot** nyerünk, amely aluminiumpáccal narancs-, chrompáccal vörös színreactiót ad.

Ha az anthrachinonban 1, 8 állásban két OH gyököt, továbbá 3 állásban egy methylgyököt helyettesítünk, egy

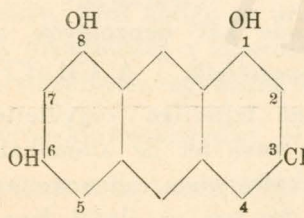
methyldioxyanthrachinont (chrysophansavat) nyerünk, amely anyag a Rhabarbernek alkotja a hasmenést előidéző alkatrészét. Egy synthetikus dioxyanthrachinon, amelyet hashajtónak alkalmaznak,

az istizin.

Trioxyanthrachinonok. Ezek közül fontosabbak

a purpurin [α_1 β_1 α_2 $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H(OH)_3$]. Az alizarinnal együtt fordul elő a krappgyökérben. Előállítható anthrachinonból, ha azt füstölgő kénsavval kezelik. Ekkor két sulfogyök lép be az anthrachinonba és egy disulfosav keletkezik, amelyet ha Na_2CO_3-al kezelnek, NaOH-al pedig olvasztanak, akkor purpurinnatrium képződik. Előállítható alizarinból is, ha azt MnO_2 és H_2SO_4-el oxydáljuk. A purpurin az Al acetattal impregnált gyapotot vörösre, a chrommal impregnáltat pedig barnára festi.

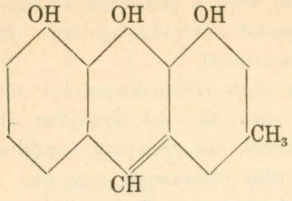
1, 6, 8, 3 **methyltrioxyanthrachinon** (emodin). A Rhamnus cathartica gyümölcsében fordul elő, rhamnoseval pedig glycosida alakban a Rhamnus frangula kérgében lévő *frangulint* képezi. Az emodin hashajtó.



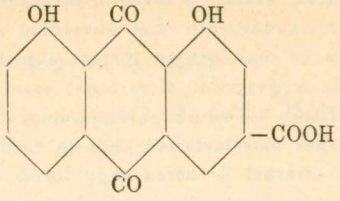
A természetben előforduló anthrachinon leszármazottak közül felemlítjük az araroba porban előforduló chrysarobint és a rheint.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A chrysarobint a psoriasisnál és ekzemáknál használják;



chrysarobin



rhein

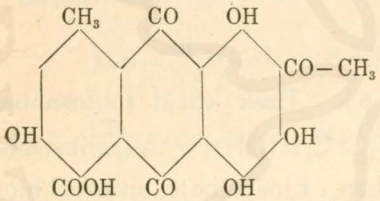
szép, sárga lemezek.

A rhein szintén a Rhabarber-félékben fordul elő és egy dioxyanthrachinoncarbonsav.

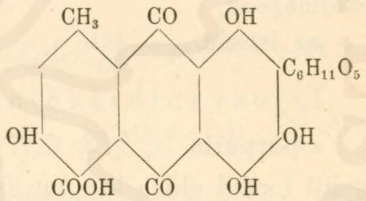
Anthrachinon származékok a különböző Lecanium-félékben előforduló festékek is. Így a Quercus sessiliflorán és Quercus coniferán élő Lecanium ilicis pajzstetű festéke

a chermessav, míg a mexikói Cactusokon élő Cochenile bibor festéke

a carminsav.

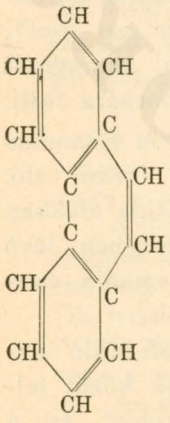


chermessav



carminsav

Phenanthren ($C_{14}H_{10}$). Isomer az anthracennel. Színtelen, fényes lemezeket képez, amelyek 99 C°-nál olvadnak és megolvadva 340 C°-nál forrnak. Pikrinsavval sárga tűket ad. Phenanthren oxydálva diphensavat alkot $\begin{pmatrix} C_6H_4COOH \\ | \\ C_6H_4COOH \end{pmatrix}$. Ebből látható, hogy benne két benzolgyök a $\begin{matrix} CH=CH \\ | \quad | \end{matrix}$ csoporthoz kapcsolódik. A CH=CH csoport a phenanthrent telítetlen vegyületté teszi és azért könnyen vesz fel Br atomokat.



Előfordul a kőszénkátrányban, ahonnan az anthracenolajba kerül. Ha ezt az olajat fractionáljuk, úgy a 339—342 C° között átmenő fractio tartalmazza a phenanthrent.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Synthetikusan előállítható, ha a toluoldibenzilt vagy stilbent (diphenylaethylent) izzócsöveken vezetünk keresztül:

$$\begin{matrix} C_6H_5—CH \\ \| \\ C_6H_5—CH \end{matrix} = H_2 + \begin{matrix} CH—C_6H_4 \\ \| \quad | \\ CH—C_6H_4 \end{matrix}$$

phenanthren

Phenanthrenchinon. Előállítható phenanthrenből, ha azt $K_2Cr_2O_7$ és H_2SO_4 segítségével oxydáljuk. Narancs színű tűket alkot, amelyek 205 C°-nál olvadnak.

$$\begin{matrix} C_6H_4—CO \\ | \quad | \\ C_6H_4—CO \end{matrix}$$

Reten. Ez a vegyület a phenanthren cymolja és a fenyőfélék kátrányában korhadt lúcfenyőfában és tőzegben fordul elő. Úgy látszik, hogy a gyantasavak alkotórészét képezi, mivel abietinsavat kén segítségével sikerült retenné átalakítani. Csillámszerű lemezek, amelyek színtelenek és szagtalanok, 98 C°-nál forrnak. A reten a korhadó fenyőfában és a tőzegben fordul elő. Rendes kísérője a *fichtelit* ($C_{18}H_{32}$).

$$\begin{matrix} CH—C_6H_3—CH_3 \\ \| \quad | \\ CH—C_6H_3—C_3H_7 \end{matrix}$$

Chrysen. Hófehér lemezeket képez, amelyek fluorescálnak és 250 C°-nál olvadnak. Synthetikusan előállítható, ha naphtylphenylaethant izzócsöveken vezetünk keresztül:

$$\begin{matrix} C_{10}H_6—CH \\ | \quad \| \\ C_6H_4—CH \end{matrix}$$

$$C_6H_5CH_2—CH_2—C_{10}H_7 = 2H_2 + C_{18}H_{12}$$

A kőszénkátrány legmagasabban forró fractiojában fordul elő.

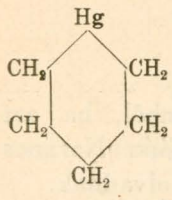
Heterocyklusos vegyületek.

Ha a gyűrűs vegyületekben a carbon atomon kívül a gyűrű képződésében a N, O és S is résztvesz, úgy ezen vegyületek heterocyklusosak. Ezek ép úgy vezethetők le egyszerűbb vegyületekre, mint ahogy az aromás vegyületek levezethetők benzolra. A főkülönbség a heterocyklusos vegyületek és a nekik megfelelő alylcyklusos vegyületek között az, hogy egy öt atomból álló heterocyklusos vegyület, pl. a $\begin{matrix} CH=CH \\ | \quad \quad \diagdown \\ CH=CH \quad \diagup \end{matrix}$O furan, teljesen aromás, telített tulajdonságokkal bír, míg a tiszta carbon atomokból álló cyklopentadien $\begin{matrix} CH=CH \\ | \quad \quad \diagdown \\ CH=CH \quad \diagup \end{matrix}$$CH_2$ olefines, telítetlen tulajdonságú. A heterocyklusos vegyületeknél a gyűrű nem olyan állandó, mint

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

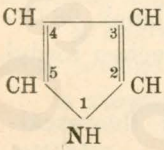
a benzolgyűrű és sokszor könnyen szétszakad. Ezeknél a vegyületeknél a tautomeria nagyon gyakori.

A három atommal bíró heterocyklusos vegyületek nem állandók.

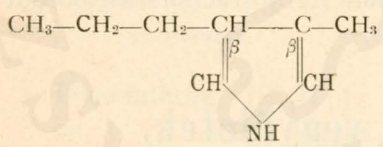


Újabban sikerült olyan heterocyklusos vegyületeket előállítani, ahol a gyűrűben a carbon atomokon kívül Hg, Sb, Bi, Si is előfordul. Ilyen vegyület pl. a cyklopentamethylen higany.

NITROGENTARTALMÚ 5 ATOMOS HETEROCYKLUSOS VEGYÜLETEK.



Pyrrol. A pyrrol színtelen, chlorophorm szagú folyadék, amely 130 C°-nál forr és a levegőn megbarnul. Nagyon gyenge bázis és alkoholos oldatban sósavas aldehydekkel vörös színt ad. Mint pyrrolidin $\begin{matrix}CH_2—CH_2\\|\\CH_2—CH_2\end{matrix}\!\!>NH$ különböző alkaloidák alkotórészét képezi; így az atropinnak és hyosciaminnak. Megtalálható azonkívül a *dippelolajban*, amely nem zsírtalanított csontok száraz lepárlásánál keletkezik. Ez az olaj különböző pyridin és chinolin származékokat tartalmaz és a 120—131 C° között átmenő fractiója foglalja magában a pyrrolt. A pyrrolgyök előfordul a vörös vérfesték, a chlorophyll és a nikotin szerkezetében. A chlorophyll pl. a 3, 4 methylpropylpyrrol leszármazottja. A pyrrol mesterségesen előállítható, ha borostyánkősavas ammoniát Zn porral destillálunk:



$$\begin{matrix}C\boxed{H_2}—COO\boxed{NH_4}\\|\\C\boxed{H_2}—COON\boxed{H_4}\end{matrix} + 2Zn = 2ZnO + NH_3 + 2H_2O + C_4H_5N$$

vagy ha acethylen és NH_3 keveréket ízzócsöveken, avagy diaethylamint gyengén izzított csöveken vezetünk keresztül:

$$\underset{\text{diaethylamin}}{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>NH} = H_6 + \begin{matrix}CH=CH\\|\\CH=CH\end{matrix}\!\!>NH$$

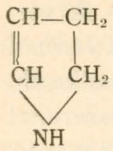
Ha a pyrrolba egy H atomot helyettesítünk, három isomer

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

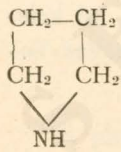
vegyületet nyerünk, aszerint, hogy az α, β vagy pedig a nitrogenhez kapcsolt H-t helyettesítjük.

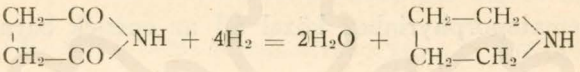
A pyrrol a sósavval bekent lúcfenyőforgácsot cseresznyevörösre festi.

Pyrrolyn. Pyrrolból keletkezik, ha azt forró jégecettel és Zn porral reducáljuk. Ammonia szagú, erősen bázisos folyadék, amely telítetlen tulajdonságú.



Pyrrolidin. Erős piperidin szagú bázis, mely különböző alkaloidák alkotórészét képezi. Előállítható succinimidból, ha azt alkoholos oldatban reducáljuk, vagy ha pyrrolint HJ-el és vörös phosphorral 250 C°-nál hosszabb ideig hevítjük:





Pyrrol leszármazottak.

Emberi vérfestékek.

A legfontosabb vérfestékek a *haemoglobin* és a *oxyhaemoglobin*, amelyek tulajdonképen egy fehérjéből: a globinból, azután a festék componensekből állanak.

A festék componensek szerkezete nincs egészen még tisztázva.

A haemoglobin vérfesték componense a *haematin.**) A haematin vasat tartalmaz és ha belőle a vasat leválasztjuk, a *haematoporphyrin* ($C_{34}H_{38}O_6N_4$) keletkezik. A haematoporphyrin további leválasztásánál keletkezik az *aethioporphyrin* ($C_{32}H_{38}N_4$), amely azonos a chlorophyllból nyert aethioporphyrinnel úgy, hogy ilymódon megvan a szoros kapcsolat a vörös vérfestékek és a zöld levélfesték: a chlorophyll között. Az aethioporphyrin négy substituált pyrrol gyűrűből áll és *Fischer* munkái során ezt a vegyületet synthetikusan is előállította.

A haemoglobin oxygen felvétel folytán oxyhaemoglobinná alakul át, amelyből ismét haemoglobin képződhet és a szervezetben az oxygen szállítása oxyhaemoglobin segítségével történik.

*) Ezideig azt hitték, hogy a festék componense a chaemochromogen.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A szervezeten kívül a haemoglobin *methaemoglobinná* alakul át, amelyből, ha leválasztjuk a globint, akkor belőle haematin képződik, amelynek összetétele $C_{34}H_{32}O_4N_4FeOH$. A haematin savakkal sókat képez, ezek a *haeminek*. A közönséges haemin $C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$ összetételű.

Az oxyhaemoglobin. A vérfesték 90%-át képezi. A vérből szép kristályok alakjában nyerhető és az egyes állatok véréből nyert oxyhaemoglobin más-más alakú kristályokban jelentkezik. Az oxyhaemoglobin az oxygen szállításánál játsza a főszerepet és maximálisan pro gramm haemoglobin 1·3 cm oxygent köt meg.

A haemocyanin. A Crustaceák és Molluskák kék vérének chromogenjét képezi. Oxygen hatása alatt a kék színű jól kristályosodó *oxyhaemocyaninba* megy át. A haemocyanin vas helyett Cu-t tartalmaz.

Az epefestékek.

A haematoporphyrinhez közel áll az epének barna festékanyaga

a bilirubin ($C_{33}H_{36}O_6N_4$). Előfordul az epekövekben, azután a vizeletben sárgaság alkalmával. A diazo testekkel jellegzetes színreactiokat ad. A bilirubin lebontásánál szintén pyrrol vegyületek keletkeznek, amelyek azonosak a chlorophyllból és a haematoporphyrinból nyert pyrrol vegyületekkel. A bilirubinból gyenge oxydatioval a zöld

biliverdin képződik.

Az urobilin a bélben képződik bilirubin reductiojával, bacteriumok hatása alatt; úgy látszik nem egynemű chemiai anyag. Az epefestékek csak olyan állatoknál találhatók meg, amelyek vérükben haemoglobint tartalmaznak. A haemoglobin a májban alakul át epefestékké.

A növényi levél- és vele rokon festékek.

A chlorophyll. Ez a zöld növényi levélfesték a természetnek legérdekesebb, de egyúttal legfontosabb szerves vegyülete, mert segítségével végzi el a növény a photosynthezist.

A zöld festékanyagot két sárga festékanyag és pedig a *carotin* ($C_{40}H_{56}$) és a *xanthophyll* ($C_{40}H_{56}O_2$) kíséri, amelyek a lipochromokhoz tartoznak.

Maga a zöld chlorophyll a zöldeskék *chlorophyll a*-ból és a sárgászöld *chlorophyll b*-ből áll. Az első tömege körülbelül háromszor nagyobb, mint a másodiké.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A chlorophyll *a* összetétele: $C_{32}H_{30}ON_4Mg < \begin{matrix} CO—O—CH_3 \\ COO—C_{20}H_{39} \end{matrix}$

míg a chlorophyll *b* összetétele: $C_{32}H_{28}O_2N_4Mg < \begin{matrix} CO—O—CH_3 \\ CO—O—C_{20}H_{39} \end{matrix}$

Tehát magnesiumot tartalmaznak és *diester* tulajdonságokkal bírnak.

Ha az *a* és *b* chlorophyllt alkáliákkal elszappanosítjuk, akkor belőlük phytolalkohol ($C_{20}H_{39}OH$), methylalkohol és a savanyú *a* és *b* chlorophyllinek képződnek:

$$C_{32}H_{30}ON_4Mg < \begin{matrix} CO—O—CH_3 \\ CO—O—C_{20}H_{39} \end{matrix} + 2H_2O = C_{32}H_{30}ON_4Mg < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3OH \\ C_{20}H_{39}OH \end{matrix}$$

a chlorophyll — *a* chlorophyllin — phytol

$$C_{32}H_{28}O_2N_4Mg < \begin{matrix} CO—O—CH_3 \\ CO—O—C_{20}H_{39} \end{matrix} + 2H_2O = C_{32}H_{28}O_2N_4Mg < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3OH \\ C_{20}H_{39}OH \end{matrix}$$

b chlorophyllin — phytol

A phytol structurszerkezetét a következő képlet mutatja:

$$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—(CH_2)_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—(CH_2)_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—(CH_2)_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH—CH_2OH$$

Ez a komplikált szerkezetű alkohol színtelen folyadék. Ha csak a phytolt akarjuk a chlorophyllből leválasztani, akkor a chlorophyllt a *chlorophyllase* enzymmel kezeljük, amely a levelekben igen elterjedt. Hatását még nagyobb mennyiségű aceton, aether és alkohol jelenlétében sem veszti el.

A *chlorophyllinek* kétbázisos savak, a színük olyan mint a chlorophyllé. Ha a két chlorophyllt alkoholos oldatban oxalsavval kezeljük, akkor a zöld szín azonnal barnába megy át és keletkezik az *a* és *b phaeophytin*:

$C_{32}H_{32}ON_4 < \begin{matrix} CO—O—CH_3 \\ CO—O—C_{20}H_{39} \end{matrix}$ — *a* phaeophytin

$C_{32}H_{30}O_2N_4 < \begin{matrix} CO—O—CH_3 \\ CO—O—C_{20}H_{39} \end{matrix}$ — *b* phaeophytin

A phaeophytinekből hiányzik a magnesium, amelyet *Grignard*-oldattal újból bevezethetünk beléjük, miáltal újból chlorophyll keletkezik.

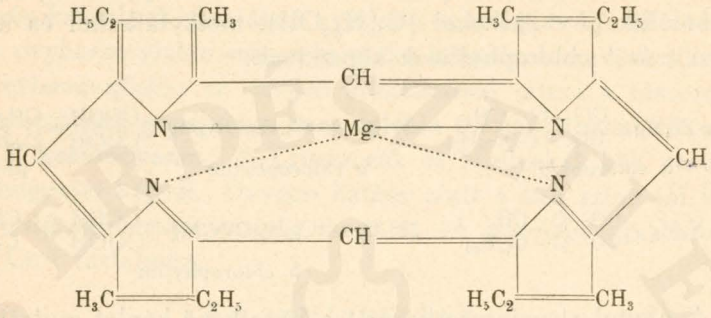
Ha a phaeophytineket alkáliákkal kezeljük, akkor belőlük methylalkohol, phytol és phaeophorbidok képződnek:

$C_{32}H_{32}ON_4 < \begin{matrix} COOH \\ CO—O—CH_3 \end{matrix}$ — phaeophorbid *a*

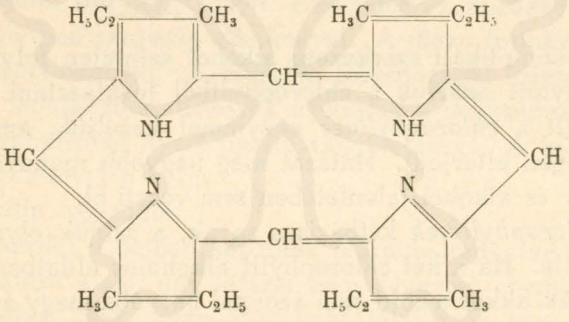
$C_{32}H_{30}O_2N_4 < \begin{matrix} COOH \\ CO—O—CH_3 \end{matrix}$ — phaeophorbid *b*

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A phaeophorbidok *a* és *b* chlorophyllinekből is képződnek savak hatása alatt. A chlorophyllinekből különböző közbeeső terméken keresztül a decarboxylozás végterménye gyanánt nyerhető a magnesium tartalmú aethiophyllin, amelynek szerkezete valószínűleg a következő:



Sav hatása alatt az aethiophyllinből kilép a magnesium és az *aethioporphyrin* képződik:



aethioporphyrin

Azáltal, hogy sikerült a chlorophyllből az aethioporphyrint előállítani, kitünt, hogy a chlorophyll a vérfestékhez is igen közel áll, mert hiszen a vér haematoporphyrinjából a haematoporphyrinen keresztül az aethioporphyrint sikerült előállítani. Hogy ez valóban így van, azt igazolják a legújabb megfigyelések is, amelyek szerint úgy a chlorophyll, mint a phaeophytin igen erős vérképző tulajdonságokkal bírnak.

Az *a* chlorophyll kékesfekete, a *b* chlorophyll pedig sötétzöld színű anyag.

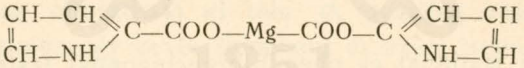
Az *a* componens aetherben, absolut alkoholban, úgyszintén acetonban, chlorophormban és szénkénegben igen könnyen oldódik. A *b* componens hideg petrolaetherben egyáltalában nem,

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

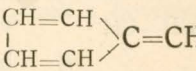
ligroinban mérsékelten oldódik. A többi oldószerekben a *b* componens valamivel nehezebben oldódik, mint az *a* componens.

A chlorophyll képződése a növényben egyáltalában nincs tisztázva. A legtöbb növénynél a chlorophyll képződése photochemiai jelenség keretén belül történhetik, mert a csiranövények a sötétben világossárga színűek és a sárga festékekből tartalmaznak bizonyos mennyiséget, de chlorophyll még nyomokban sem található bennük. Azonban nem az összes növényeknél szükséges a fény, hogy a chlorophyll kifejlődjön, mert pld. a fenyőfélék közül több növény, úgyszintén algák, mohok és páfrányok, sötétben is képeznek chlorophyllt, csak a sötétben képezett chlorophyll mennyisége kevesebb, mint a fényben képezett chlorophyll. Újabb vizsgálatok mintha azt igazolnák, hogy a fény a chlorophyll képződésénél egy reactio kialakulásának utolsó mozzanatát segíti elő, amely reactio a színtelen leucophyllből színes chlorophyllt alkot. A leucophyllt még tisztán előállítani nem sikerült, miután víz hatása alatt megváltozik. Az ilyen megváltozott leucophyll fény befolyása alatt nem chlorophyllá, hanem *protochlorophyllá* alakul át, amely jellegzetes absorptiós spectrummal bír.

A chlorophyll képződéséhez vas is kell, annak dacára, hogy vas nincs a chlorophyllban és lehet, hogy a vas a leucophyll oxydatiojánál mint katalyzátor szerepel. Legújabban *Odo* szerint a vas a chlorophyll felépítésében csak addig szükséges, míg a pyrrol α carbonsavnak alábbi sója mint közbenső termék nem jön létre:



s ha a növényeket ezen vegyülettel kezeljük, úgy azok vas nélkül is kizöldülnek. Ez a kérdés azonban még nincs kellően tisztázva.

A carotin ($C_{40}H_{56}$). Ez a vegyület a fulven  csoport telítetlen carbon hydrogenje. Előfordul a Daucus carotában és olyan állatok vérében, amelyek színes zsírokat tartalmaznak a testükben. Miután erősen telítetlen, nagyon absorbeálja az oxygent. Benzolban és chlorophormban igen könnyen, kénsavban szép kék színnel oldódik. A carotinnal isomer

a licopin ($C_{40}H_{56}$), amely a paradicsom vörös festékét alkotja.

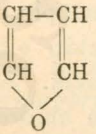
© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A xantophyll ($C_{40}H_{56}O_2$). Valószínűleg olyan a szerkezete, mint a carotiné és szintén telítetlen vegyület, amely erősen absorbeálja az oxygent. Hosszúkás táblák vagy prizmák alakjában kristályosodik. Petrolaetherben oldhatatlan és így a carotintól elválasztható.

A fucoxanthin ($C_{40}H_{54}O_6$). A barna algák festékanyagát alkotja. Bázisos tulajdonságú és nem absorbeálja az oxygent.

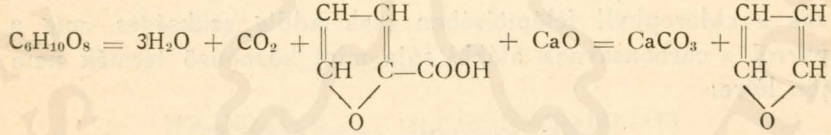
ÖT ATOMOS GYŰRŰVEL BÍRÓ HETEROCYKLUSOS VEGYÜLETEK, MELYEK A GYŰRŰBEN O-T TARTALMAZNAK.

Furan. Mivel sem oxymokkal, sem fémes Na-al nem reagál, sem a CO-t, sem az OH gyököt nem tartalmazhatja, azért az oxygennek a gyűrűben kell helyet foglalnia. Színtelen, chlorophormszagú folyadék, amely vízben oldhatatlan.



Előfordul a fakátrányban.

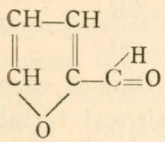
Előállítható nyálkasavból, ha azt száraz destillatiónak vetjük alá. Ekkor pyronyálkasav keletkezik, amely CaO-al hevítve furanná alakul át:



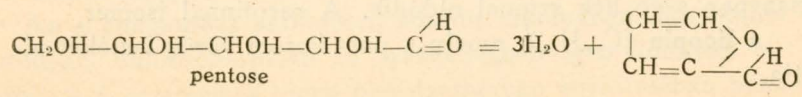
A furan isatinnal és phenanthrenchinonnal festéket ad.

A furan a HCl-be mártott lúcfenyőforgácsot smaragdzöldre festi.

Furfurol. A furfurol kellemes szagú folyadék, amely a levegőn megbarnul. Aldehyd tulajdonságokkal bír. A friss rozskenyérnek tőle van a kellemes szaga.



Előállítható korpából, vagy pentosékből, ha azokat híg savakkal főzzük, mikor víz kiválása mellett furfurol keletkezik:



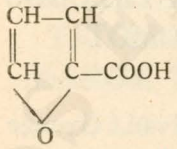
© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Ketohexosék híg savakkal főzve szintén furfurol származékokat adnak:

$$\underset{\text{fructose}}{CH_2OH—CO—(CHOH)_3—CH_2OH} = 3H_2O + \underset{\text{oxymethylfurfurol}}{\begin{matrix} CH=C—CH_2—OH \\ | \quad >O/H \\ CH=C—C=O \end{matrix}}$$

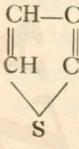
Az oxymethylfurfurol sósavas resorcinnal vörös csapadékot ad és evvel a reactióval különböztethető meg a műméz a természetes méztől. A műméz saccharoséból úgy készül, hogy savakkal főzik, ilyenkor mindig keletkezik kevés oxymethylfurfurol, míg a természetes mézben hiányzik az.

Pyronyálkasav. Színtelen tűket képez, amelyek 134 C°-nál olvadnak. Sói jól kristályosodnak. Zárt csőben hevítve furfuranra és CO_2-re bomlik. Telítetlen vegyület, amely a $KMnO_4$ oldatot elszínteleníti. A nyálkasavból képződik destillatio által.



ÖT ATOMOS HETEROCYKLUSOS VEGYÜLETEK, MELYEK A GYŰRŰBEN S-T TARTALMAZNAK.

Thiophen. A thiophen könnyen mozgó folyadék, amely 84 C°-on forr és fractionálással nem választható el a benzoltól. Lehűtve kristályos tömeget képez. Isatinnal és kénsavval kék színt ad, az ú. n. *indophenin* reactiót. Füstölgő salétromsav hatása alatt robban, sósav nem változtatja meg. Halogenek könnyen vezethetők belé.



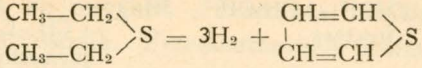
Előfordul a kőszénkátrányban, ahol a benzolt kíséri. Nagyon nehezen választható el tőle. A gyárilag készült benzol mindig tartalmaz egy kevés thiophent és azért isatinnal és kénsavval kék színt ad. A benzolból a thiophent úgy távolítják el, hogy concentrált H_2SO_4-el sulfosavvá alakítják át, amelyből vízzel való főzéssel a thiophen felszabadítható. A thiophen mesterségesen száraz borostyánkősavas Na-nak és P_2S_3-nak a hevítése által állítható elő:

$$3\begin{pmatrix} CH_2—COONa \\ | \\ CH_2—COONa \end{pmatrix} + 2P_2S_3 = 3Na_2S + 2P_2O_3 + 3\underset{\text{sucynilsulfid}}{\begin{pmatrix} CH_2—CO \\ | \quad >S \\ CH_2 \quad CO \end{pmatrix}}$$

A keletkező sucynilsulfid intramolekuláris változást szenved és dioxythiophent képez, amely P_2S_3 hatása alatt thiophenné alakul át:

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

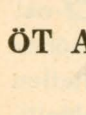
Ha diaethylsulfidot izzó vascsöveken vezetünk keresztül, szintén thiophen keletkezik:



A thiophen nagyon könnyen állítható elő *Steinkopf* és *Kirchhof* szerint, ha acetylent 300 C°-ra felmelegített pyriten vezetünk keresztül, vagy pedig ha acetylen-, kénhydrogen- és hydrogengáz keverékét 650 C°nál izzócsöveken vezetjük keresztül (*Mayer Wesche*).

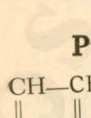
ÖT ATOMOS GYŰRŰVEL BÍRÓ HETEROCYKLUSOS VEGYÜLETEK, MELYEK KÉT N-ATOMOT TARTALMAZNAK.

Pyrazol. Kristályos anyag, amely 78 C°-nál olvad. Gyenge bázis.



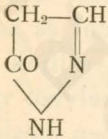
Előállítható diazomethanból és acetylenből.

Pyrazolin. Olajos folyadék, amely a fapapirost sárgára festi. Diazobenzollal festéket ad.

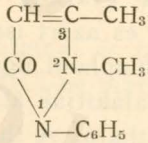


Előállítható pyrazolból, ha azt Na-amalgammal alkoholos oldatban reducáljuk.

A pyrazolon a pyrazol leszármazottja, amelyben, ha az egyes N atomnál egy phenylgyököt, 2—3-nál pedig két CH_3-t helyettesítünk megkapjuk **az antipyrint.** Az antipyrin színtelen kristályokat képez, amelyek vizes oldata $FeCl_3$-al vérvörös színt ad, amely conc. kénsav hatása alatt sárgába megy át. Füstölgő salétromsavval hidegben zöld színű reactiót ad, amely melegítve HNO_3-al megvörösödik. Igen erős lázcsillapító szer. A hatását azzal magyarázzák, hogy az agynak azon részeit bénítja, amelyek izgatása idézi elő a hőmérséklet emelkedését.



pyrazolon

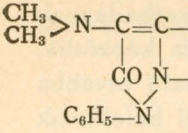


antipyrin

Antipyrint methylphenylhydrazinból és ecetesterből állíthatunk elő.

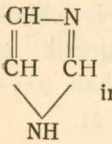
© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A pyramidon még erősebb hatású, mint az antipyrin. Erős reducáló szer.



Ha a pyrazolban két nitrogen atomot nem egymással kapcsoljuk, hanem közöttük egy carbon atom van, akkor nyerjük

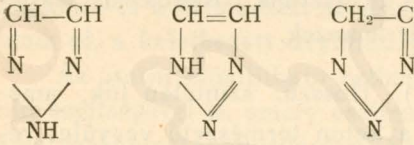
az imidazolt, vagy **glyoxalint.** Ennek a vegyületnek a leszármazottja a *histidin* aminosav. Az imidazol magja a Pilocarpin-féle alkaloidákban fordul elő.



imidazol

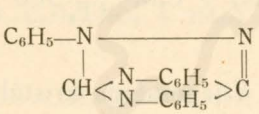
HETEROCYKLUSOS, ÖT ATOMOS GYŰRŰT TARTALMAZÓ VEGYÜLETEK, AMELYEK KÖZÖTT HÁROM ÉS ENNÉL TÖBB HETERO ATOM VAN.

1, 2, 3 **triazol,** amely három tautomer modificatioban fordul elő és 23 C°-nál olvad. Ezüsttel és higannyal fémsókat képez. A triazol leszármazottja

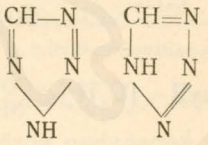


a nitron, amelyet legújabban a nitratok quantitativ meghatározásához alkalmaznak.

A tetrazol színtelen kristályokat alkot, amelyek 155 C°-nál olvadnak.



nitron

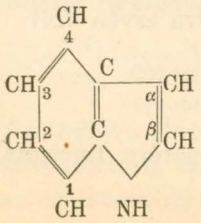


tetrazol

KONDENZÁLT HETEROCYKLUSOS VEGYÜLETEK.

Vegyületek, melyek a benzol és a pyrrolcsoportot tartalmazzák.

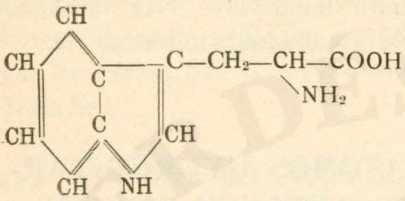
Indol. Fényes lemezek, amelyek nagyon kellemetlen szagúak, nagy higításban azonban kellemes illatuak. Nagyon gyenge bázis, amely füstölgő salétromsavval és 2%-os KNO_2-el vörös csapadékot ad. Gőzei a sósavas fenyőforgácsot vörösre festik.



Ebben a vegyületben egy benzolgyök

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

kapcsolódik a pyrrolgyökhöz. Képződik, ha fehérjéket kálilúggal olvasztunk, vagy ha fehérjék bacteriumok által rothadásnak indulnak, mint pld. a végbélben. A növényekben is képződik, így pld. a jazmin- és narancs virágában. Megtalálható továbbá a kőszénkátrány nehéz olajában. Ahol a fehérjékből keletkezik az indol, ott biztosan a *tryptophan* aminosavból veszi eredetét, sőt a növényi indigó is ebből az aminosavból keletkezik a növényben. A tryptophan oxydálva indigóvá alakul át.

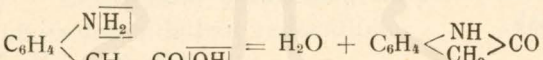


tryptophan aminosav

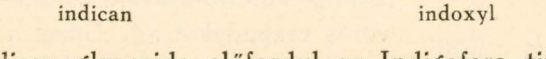
Igen érzékeny reactio indolra, ha azt oxalsavval összeolvasztjuk, mikor vörös olvadék keletkezik, amely vízben vörös színnel oldódik.

Methylindol (scatol). Előfordul a bélsárban. Képződik, ha fehérjéket KOH-al olvasztunk. Rendkívül kellemetlen szagú, fehér lemezek.

Oxindol ($C_6H_4 < \overset{CH_2}{NH} > CO$). Hosszú, színtelen tűk, amelyek 120 C°-nál olvadnak. Ez a keton természetű vegyület reducálva indollá alakul át. Előállítható o. aminophenyl ecetsavból, ha az egy molekula vizet veszít:



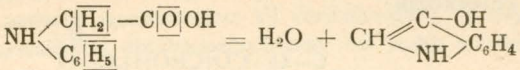
Indoxyll ($C_6H_4 < \overset{COH}{NH} > CH$). Világossárga kristályok, amelyek conc. kénsavban vörös színnel oldódnak. Lúgos oldatban a levegő oxygenjétől, savanyú oldatban pedig $FeCl_3$-tól oxydálódik indigóvá. Oxyindollal isomer. Az indoxyl az állati testben fehérjék bomlásánál keletkezett indol oxydatiójával képződik. Indoxylkénsavas kálium alakjában és a vizeletben található meg. Előfordul a természetben, mint *indican* glycosida, amely híg savak és az indigó növény leveleiben előforduló *indimulsin enzym* hatása alatt hydrolyzál, glycoséra és indoxylra esvén szét:



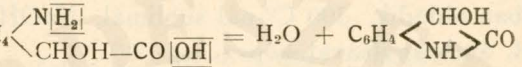
Az indican glycosida előfordul az Indigofera tinctoriában, Isatis alpinában és az Isatis tinctoriában.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Mesterségesen az indoxyl, phenylglykokoll és KOH olvasztásával állítható elő:



Dioxyndol. Színtelen hasábok. Orthoamidomandulasav melegítésével képződik: $C_6H_4<\begin{matrix}CHOH\\NH\end{matrix}>CO$



Isatin ($C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>CO$, avagy $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N\end{matrix}=C-OH$). Vöröses kristályokat képez, amelyek forró vízben és alkoholban barnavöröses színnel oldódnak.

Előállítható orthonitrophenylecetsavból, ha azt aminra reducáljuk és a keletkezett aromás aminból egy molekula vizet vonunk el, a keletkezett oxyndolt pedig isatinná oxydáljuk.

Az isatin előállítható orthonitrobenzoylchloridból ezüstcyanid segítségével is, amely esetben először egy cyanid keletkezik, amelynek elszappanosításával benzoylhangyasavat nyerünk; ennek reducálásával egy amint kapunk, amely intramolekulárisan egy molekula vizet veszít, isatinná alakulván át:

$$Cl—CO—C_6H_4—NO_2 + AgCN = AgCl + NO_2—C_6H_4—CO—CN$$

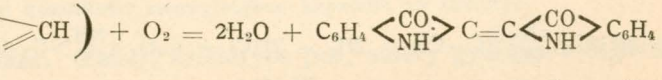
$$CN—CO—C_6H_4—NO_2 + 2H_2O = NH_3 + \underset{\text{nitrobenzoylhangyasav}}{NO_2—C_6H_4—CO—COOH}$$

$$NH_2—C_6H_4—CO—COOH—H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N\end{matrix}=C—OH$$

Isatin képződik még, ha indigót salétromsavval oxydálunk.

Indigókék. Az indigókék szabad állapotban a természetben nem fordul elő, hanem kötött állapotban az indican és isatan glycosidában, amelyből enzym segítségével leválasztható az indoxyl, amely oxygen hatása alatt indigotinná (indigóvá) alakul át:

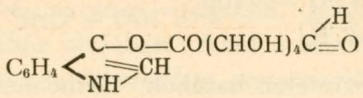
$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C=C<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C_6H_4$



Az indican glycosida az Indigofera tinctoria, az isatin pedig az Isatis tinctoria szárában és leveleiben fordul elő, ahol a tryptophan aminosavból keletkezhetnek.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Az indigó előfordul azonkívül még az emberi izzadságban, ahol az indoxylglycuronsav bomlásánál keletkezett indoxyl oxydatiójával keletkezik:

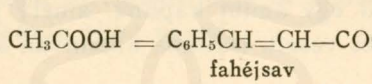


indoxylglycuronsav

A mesterséges indigó sötétkék por, amely forró anilinben és paraffinban oldódik. 300 C°-nál sublimál. NaOH-al olvasztva salicylsavat, anthranylsavat képez.

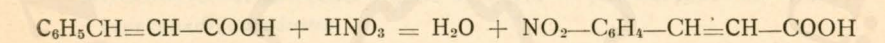
Mesterséges indigó. Előállítása az indigó növényből úgy történik, hogy annak leveleit és szárait, vízzel telt cementgödrökben, 16—18 óráig áztatják, mikor az indican glycosida hydrolyzis következtében indoxyllá alakul át. Most a vizes oldatot kevés $Ca(OH)_2$-al lúgosítják és lapátokkal mozgásban tartják, hogy a levegő oxygenje az oldatban lévő indoxylt indigókékké oxydálja. A keletkezett indigókék az oldatból kiválik. Ez a festékanyag még tisztátalanságokat tartalmaz, amelyeket alkohollal és alkáliákkal távolítanak el. Az ilymódon kapott festék 97—100% indigót tartalmaz. A növényi származású indigó erősen fényálló és a mosásnak ellenáll.

Bayer és tanítványai állították elő legelőször fahéjsavból, amely keserű mandulaolajból és ecetsavból készül:



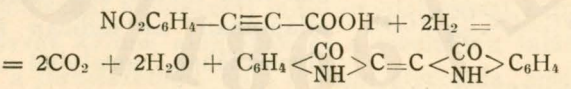
fahéjsav

A fahéjsav nitrálásával orthonitrofahéjsav keletkezik:

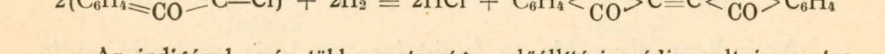


mely bromot vesz fel, ($NO_2—C_6H_4—CHBr—CHBr—COOH$)-t képezvén.

Ez a vegyület alkoholos kálilúggal hevítve két molekula HBr-t veszít és átalakul orthonitrophenylpropiolsavvá ($NO_2—C_6H_4—C\equiv C—COOH$), amely lúgos szőlőcukor oldatban, melegben CO_2-t és vizet veszít és indigóvá alakul át:



Indigó előállítható még isatinchloridból, ha azt ecetsavval és zinkporral reducáljuk:



Az indigónak már több mesterséges előállítási módja volt ismeretes, mikor 1887-ben a Badenische Anilin- és Soda-Fabrik egy olyan eljárást alkalmazott, amellyel az indigót nagyban sikerült előállítani, amely azután

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

a legrövidebb idő alatt teljesen háttérbe szorította a természetes indigóipart.

Ezzel az eljárással az indigót naphtalinból állítják elő, amely a kőszénkátrányban nagyobb mennyiségben áll rendelkezésre. A naphtalint kénsavval és mercurisulfattal phtalsavanhydriddé, ezt pedig ammoniával phtalsavimiddé alakítják át:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O + NH_3 = H_2O + C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH$$

A phtalsavamid KOH és Br hatása alatt anthranylsavas káliummá változik:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH + K(OBr) + 3KOH =$$
$$= COOK—C_6H_4—NH_2 + K_2CO_3 + KBr + H_2O$$

amely sósavval anthranylsavat, ez pedig monochlorecetsavval anthranylecetsavat képez:

$$NH_2C_6H_4—COOK + HCl = \underset{\text{anthranilsav}}{COOH—C_6H_4—NH_2} + KCl$$

$$COOH—C_6H_4—N\boxed{H_2} + CH_2ClCOOH = \underset{\text{anthranilecetsav}}{COOH—C_6H_4—NH—CH_2COOH} + HCl$$

Ez a sav kálilúggal olvasztva indoxylt ad:

$$COOH—C_6H_4—NH—CH_2—COOH + 2KOH =$$
$$= K_2CO_3 + H_2O + C_6H_4<\begin{matrix}C=OH\\NH—CH\end{matrix}$$

amely a levegő oxygenje által indigóvá oxydálódik.

A mesterséges indigó lúgos oldatban indigófehérré (lásd alább) reducálódik, amely a levegőn újból indigóvá oxydálódik. Ez a reactio az indigófestés alapja. Az indigót lúgos oldatban hydrosulfittal reducálják és ebbe mártják bele a szövetet, amelynek rostjaira az indigófehér reá rakódik. Ha most a szövetet a levegőre tesszük, a levegő oxygenje az indigófehért indigókékké oxydálja. A lúgos oldatot úgy készítik, hogy $NaHSO_3$ oldatába zinkport kevernek, mikor először zinksulfit, majd ebből $Ca(OH)_2$ segítségével mészhyposulfit készül, amelynek oldatában azután az indigót indigófehérré reducálják.

Újabban az indigót gyárilag phenylglykokoll és kálilúg olvasztásával állítják elő:

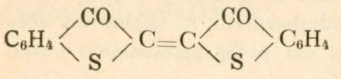
$$C_6H_5NH—CH_2—COOH + KOH = C_6H_4<\begin{matrix}COH=\\NH—\end{matrix}>CH + KOH$$

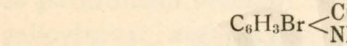
mikor indoxyl keletkezik. Az olvasztást natriumamid hozzáadásával végzik, mikor majdnem quantitativ mennyiségben képződik az indoxyl.

Indigófehér. Fehér, kristályos por, amely gyorsan indigóvá oxydálódik. $C_6H_4<\begin{matrix}C=OH\\NH—C\end{matrix}—C=\begin{matrix}C—OH\\NH—C\end{matrix}>C_6H_4$ Előállítható indigóból, ha azt ferrosulfat- és alkálihydroxyddal reducáljuk.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Thioindigóvörös. Ha az indigóban a két NH csoportot kénnel helyettesitjük, úgy thioindigovörös festék keletkezik. Kíváló kékesvörös festék, amely jóval ellenállóbb, mint az indigó. Lúgos oldatban színtelen vegyületté reducálható, amely a levegőn újból festékké oxydálódik. Ha indigóba két Br atomot helyettesítünk, akkor **a bíborcsiga festéke** keletkezik:

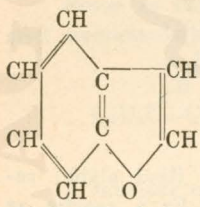




Újabb indigó festékek
a cibakék, továbbá **a cibabíbor.**

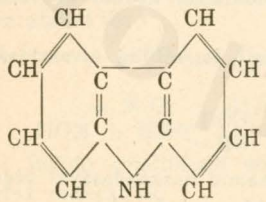
Heterocyklusos vegyületek, amelyek egy benzol és egy furan gyűrűből épültek fel.

Cumaron. A kőszénkátrányban található és pedig azon részében, amely 168—175 C° között destillál át. Színtelen olaj, amely kénsav hatása alatt elgyantásodik. Jellemző reája, hogyha benzollal izzócsöveken vezetjük keresztül, akkor phenanthren, míg naphtalinnal chrysen keletkezik.



Heterocyklusos vegyületek, amelyek két benzol és egy pyrrol gyűrűből állanak.

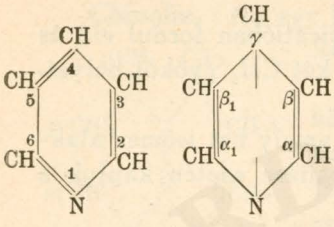
Carbazol. Előfordul a kőszénkátrány legmagasabb hőmérsékletének forró részében. Kitünő carbazol festékeket ad. Ilyen a kéntartalmú *hydronkék,* amely az indigónak nagy konkurrense.



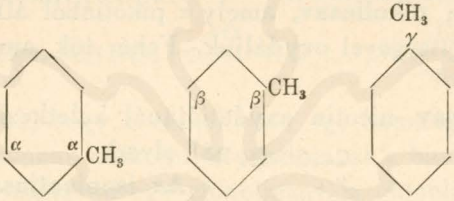
© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

HETEROCYKLUSOS VEGYÜLETEK, MELYEKNÉL HAT ATOMOS A GYŰRŰ ÉS EGY N-ATOMOT TARTALMAZNAK.

Pyridin (C_5H_5N). Ha a benzolban egy CH gyököt N-el helyettesítünk, nyerjük a pyridin szerkezeti képletét. A nitrogen jelenléte a gyűrűben a gyűrűnek bizonyos állandóságot kölcsönöz, mivel az concentrált HNO_3-al, kénsavval, halogenekkel, chromsavval és $KMnO_4$-el szemben ellenálló. Natrium alkoholos oldatában piperidinné reducálódik. A pentamethylenamidból való előállítása szerkezetét világítja meg.



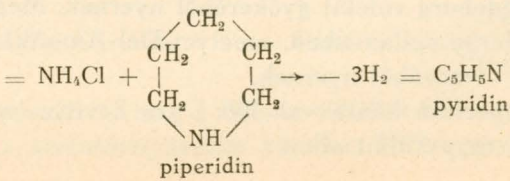
Háromféle monosubstitutiós terméket különböztetünk meg nála aszerint, hogy a helyettesítés α, β vagy γ helyzetben történik:



A pyridin sajátságos szagú, színtelen folyadék, amely 115 C°-nál forr; vízzel átdestillál és savakkal könnyen oldódó sókat képez.

Megtalálható a kőszénkátrányban, a könnyű olajokban és különösen a Dippel-olajban, végül kis mennyiségben a kaukázusi és román petroleumban. A könnyű olajokból kénsavval oldjuk ki és a savas oldatból Na_2CO_3 segítségével választjuk le. Pyridin származékok mindenhol ott keletkeznek, ahol nitrogentartalmú organikus anyagok száraz lepárlás alá kerülnek.

Előállítása többféle úton történhetik. Ha sósavas penthamethylendiamint száraz lepárlásnak vetjük alá, akkor szalmiák leválása mellett a penthamethylendiamin lánca záródik és ebből piperidin, majd oxydatióval hat hydrogen atom veszteség mellett pyridin képződik: $NH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—NH_2HCl =$



© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Tiszta pyridint pyridincarbonsavból állítanak elő, mésszel való destillálás útján. Az iparban a pyridint szesz denaturálására használják.

Pyridin származékok.

Pykolin ($C_5H_4NCH_3$). α, β, γ modificatióban fordul elő és rendesen a pyridint kíséri. Ha pyridinbe két CH_3 gyököt helyettesítünk, akkor

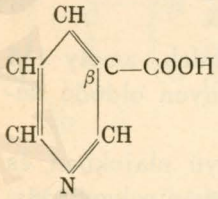
a lutidin $[C_5H_3N(CH_3)_2]$ keletkezik, amely hat isomer alakban ismeretes, három CH_3 gyök helyettesítése esetén kapjuk a collidinokat $[C_5H_2(CH_3)_3N]$.

Oxypyridin $[C_5H_4(OH)N]$. α, β, γ isomer alakban ismeretes. Phenol tulajdonságokkal bír és $FeCl_3$-al vörössárga színreactiót ad.

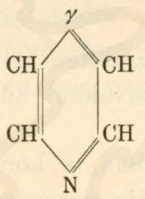
Pyridincarbonsavak.

Az α sav a **pikolinsav,** amely α pikolinból állítható elő, ha azt $KMnO_4$ segítségével oxydáljuk. Fehér tűk, amelyek 136 C°-nál olvadnak.

A nicotinsav nicotin oxydatiójánál keletkezik és 129 C°-nál olvad.



nicotinsav

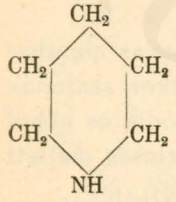


isonicotinsav

Az isonicotinsav 305 C°-nál olvad. Mind a három isomer pyridincarbonsav és sósavval sókat képez.

Pyridinhydroderivatok.

Piperidin. Színtelen, borsszagú folyadék, amely alkohollal és vízzel minden arányban keveredik.



A piperidin előfordul szabadon a Piper nigrum és a Piper officinarumban, ahol a *piperin* alkaloidát kíséri. Kötött állapotban előfordul a Radix pyretriben, amelyet az Anacyclus pyrethrum (Észak-Afrika) és az Anacyclus officinarum (Magdeburg vidéki) gyökeréből nyernek. Megtalálható azonkívül a Herbe spilantisben, amelyet Dél-Amerikából betelepített Spilantes oleaceából nyernek.

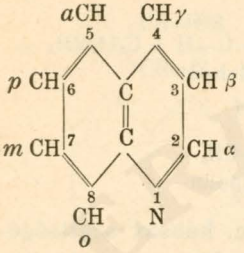
A pyperidin kénsavval 300 C°-ra hevítve hydrogen atomokat veszít és pyridint alkot.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

HETEROCYKLUSOS VEGYÜLETEK BENZOL ÉS PYRIDIN GYŰRŰVEL.

Chinolin csoport.

Chinolin. Ha egy benzolgyök kapcsolódik egy pyridingyökkel, chinolin keletkezik.



A chinolin szerkezeti összetételére a következő reactio ad felvilágosítást. Orthonitrofahéjaldehyd reductiója által orthoamidofahéjaldehyd keletkezik, amely concentrált kénsavval kezelve vizet veszít és a melléklánc gyűrűvé záródik:

$NO_2—C_6H_4—CH=CH—C(=O)—H$ orthonitrofahéjaldehyd

$NH_2—C_6H_4—CH=CH—C(=O)—H$ orthoamidofahéjaldehyd

$$NH_2—C_6H_4—CH=CH—C(=O)—H—H_2O = C_6H_4\begin{cases}CH=CH\\ |\\ N=CH\end{cases}$$

Ebből látjuk, hogy a chinolinban egy benzolgyök foglal helyet. Mivel azonban chinolin oxydatiójával a benzolgyök eloxydálódik és visszamarad egy chinolinsav, a chinolinban még egy pyridingyököt is fel kell tételezni.

A chinolinnal hét mono substitutiós isomer vegyületet ismerünk.

Sajátságos szagú folyadék, amely 239 C°-nál forr. Savakkal sókat képez. Jellemző a chromsója, amely vízben nehezen oldódik. Nagyon hygroscopikus vegyület és kitünő lázellenes szer. Jellemző a chinolinra, hogy a benzolgyök hydrogen atomjai sokkal könnyebben helyettesíthetők, mint a pyridingyök hydrogen atomjai.

Megtalálható a kőszénkátrányban és a csontolajban. A strychnos, curare és china alkaloidák chinolin leszármazottak.

Előállítható a *König*-féle synthezis segítségével, ha allylanilint hevített ólomoxydon vezetünk keresztül, mire az anilin melléklánca záródik:

$$C_6H_5—NH—CH_2—CH=CH_2 + O_2 = 2H_2O + C_6H_4\begin{cases}CH=CH\\ |\\ N=CH\end{cases}$$

A chinolin azonkívül még a *Döbner—Miller*-féle synthezissel állítható elő. Az acetaldehydanilin és conc. HCl egymásra hat-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

nak, mikor először az acetaldehyd condensálódik aldollá, amelyből egy molekula víz leválása mellett crotonaldehyd keletkezik, amely azután anilinnel chinolin származékká condensálódik:

$$C_6H_5—NH_2 + 2CH_3C(=O)—H = C_6H_5—NH_2 + H_2O + \underset{\text{aldol}}{CH_3CHOH—CH_2—C(=O)—H}$$

$$CH_3—CHOH—CH_2—C(=O)—H — H_2O = \underset{\text{crotonaldehyd}}{CH_3—CH=CH—C(=O)—H} + C_6H_5NH_2 =$$

$$= H_2O + H_2 + C_6H_4\begin{cases} CH=CH \\ | \\ N=C—CH_3 \end{cases}$$

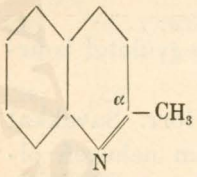
methylchinolin

Ha anilint, glycerint és nitrobenzolt conc. kénsav segítségével condensálják, szintén chinolin keletkezik (*Skraup*-synthezis). Ennél a reactiónál a nitrobenzol reductiója még nincs tisztázva. Nitrobenzol helyett arsensav is használható oxydáló szerül.

α **Oxychinolin** (carbostyril) (C_9H_6OHN). Asbestszerű tűket képez, amelyek 199 C°-nál olvadnak.

A methylchinolinok ($C_9H_6CH_3N$) közül

az α **methylchinolin** (chinaldin) olajszerű folyadék, amely oxydálva chinolin-, vagy benzolderivatokat ad. Az α methylchinolinból és phtalsavanhydridből $ZnCl_2$ jelenlétében egy festéket,



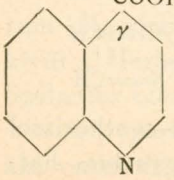
a chinolinsárgát nyerjük:

$$C_6H_4\begin{cases} CH=CH \\ | \\ N=C—CH \end{cases}\!<\!\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!>\!C_6H_4$$

chinolinsárga

Ez a festék sárga tűket képez, amelyek füstölgő kénsavval sulfosavvá alakulnak át. A disulfosavnak Na-sója a gyapjút és a selymet pácok nélkül tartósan sárgára festi.

Cinchoninsav. Ez a vegyület egy γ chinolincarbonsav és a cinchonin alkaloida oxydatiójánál keletkezik. Származéka a *chininsav*, amely a chinin oxydatiójánál keletkezik.



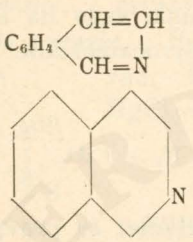
A chinolincarbonsavak között fontos a

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

α **Phenylchinolin** γ **carbonsav,** amelyet *atophan* név alatt alkalmaznak a gyógyászatban köszvény ellen.

Isochinolin csoport.

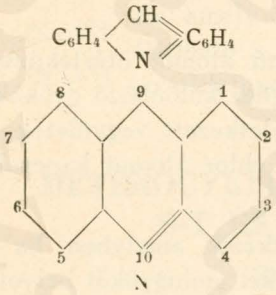
Isochinolin. Ha a naphtalinban β állásban helyettesítünk egy CH gyököt nitrogennel, isochinolin keletkezik. Chinolinszagú kristályokat alkot, amelyek 23 C°-nál olvadnak. Savakkal sókat alkot. Erős bázis, amely a levegőből a CO_2-t magába szívja.



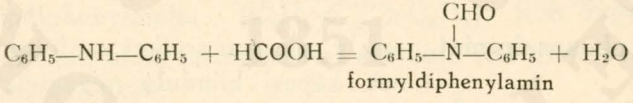
Az isochinolin leszármazottjai a *narcotin, papaverin, hydrastin, berberyn* és a *corydalis alkaloidák.*

Acridin csoport és leszármazottai.

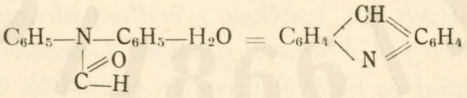
Acridin. Ha anthracenben egy középső CH csoportot N-el helyettesítünk, acridin keletkezik. Kis mennyiségben a kőszénkátrányban fordul elő. Nagyon erős szagú, fehér tűket képez, amelyek 110 C°-nál olvadnak. Az acridin különösen a nyálkahártyákat izgatja.



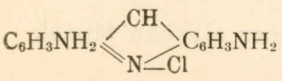
Előállítható diphenylaminból és hangyasavból, ha őket $ZnCl_2$ jelenlétében condensáljuk:



formyldiphenylamin

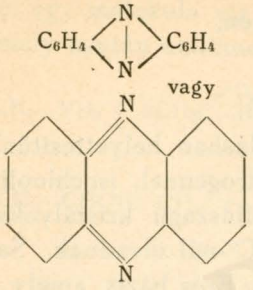


Acridinből több festék származtatható le, így
az acridinsárga (2, 7 dimethyl-, 3, 6 diaminoacridin) és
az acridinnarancs. Acridin leszármazott
a tripaflavin (3, 6 diaminoacridinchlormethylat), amely vegyület az afrikai alvó betegség ellen, továbbá Streptococcusok és Staphylococcusok ellen fertőtlenítésnek alkalmazzák.

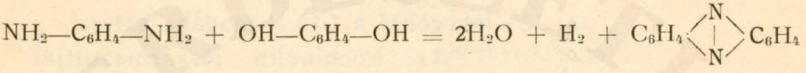


© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

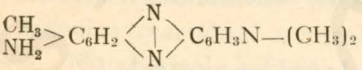
Phenazin. Ha az anthracenben a középső két csoportot N-al helyettesítjük, phenazin képződik. Világossárga tűket képez, amelyek 171 C°-on olvadnak.



Sok kíváló festéknek képezi az alapanyagát. Előállítható, ha anilint, nitrobenzolt és NaOH-t hevítünk, vagy ha az orthophenylendiamint pyrocatechinnel condensáljuk:



A toluylenvörös phenazin festék, a selymet és praeperált gyapotot vörösre festi. Phenazin festék még a *neutralibolya* is.

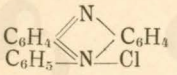


toluylenvörös

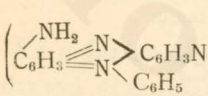
Safraninok.

Ha a phenazinban az egyik nitrogen atomot ötértékűnek vesszük, akkor a fennmaradó kétértékűséghez különböző gyökök, vagy atomok kapcsolódhatnak; az így keletkezett vegyületek a safraninok. Ha egy phenylgyököt és egy chlor atomot kapcsoltunk az ötértékű nitrogen atomhoz, akkor

a phenylphenazoniumchlorid keletkezik, amelyben, ha a két phenylgyökben két amingyököt helyettesítünk, nyerjük



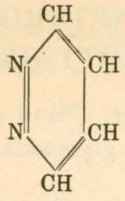
a phenosafranint, amely sok igen értékes sanfranin festéknek képezi kiinduló vegyületét. Ilyen festékek a *brillantsafranin,* a *fuchsia,* a *amethystibolya,* a *mauvein.* A safranin festékek mosással és fénnyel szemben ellenállók és taninnal kezelt gyapotot, selymet és részben a gyapjút is megfestik.

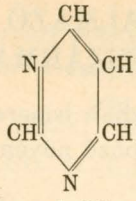


HAT ATOMOS HETEROCYKLUSOS VEGYÜLETEK KÉT NITROGEN ATOMMAL.

Az ilyen szerkezetű diazinok három isomer alakban lépnek fel, mint pyridazin, pyrimidin és pyrazin.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

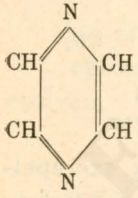

pyridazin


pyrimidin

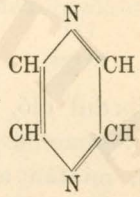
A pyridazin pyridinszagú folyadék.

A pyrimidin (*m* diazin) erős szagú, kristályos anyag. Az imidazolgyökkel együtt képezi a puringyököt.

A pyrazin. Fehér, kristályos anyag, amely 55 C°-nál olvad. Előállítható amidoacetaldehydből, ha azt $HgCl_2$-al destilláljuk:

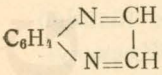


$$2(NH_2—CH_2COH) = 2H_2O + H_2 +$$



Alkoholos oldatban Na-al reducálva pyperazinná alakul át.

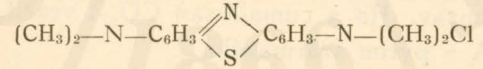
Chinoxalin. Pyridinszagú, kristályos massza. Gyenge bázis, amely oxydáló szerekkel szemben ellenálló. Előállítható a phenylendiaminból, ha azt glyoxallal vizes oldatban melegítjük.



HETEROCYKLUSOS VEGYÜLETEK, MELYEK S-T ÉS N-T TARTALMAZNAK.

Thiazin csoport.

Thiodiphenylamin. ($C_6H_4 < {}^{NH}_{S} > C_6H_4$). Kén vagy chlorkén és diphenylamin melegítésével állítható elő. Belőle levezethető a *methylenkék:*

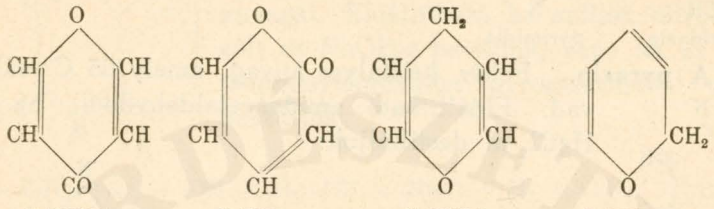


Az utóbbi festék dimethylanilin és paraamidodimethylanilinből képződik, ha őket sulfitok jelenlétében oxydáljuk. A methylenkék a taninnal pácolt gyapotot kékre festi. Bacteriumok megfestésére használják a mikroskopiai technikában. Más thiazinfesték a *methylenzöld* és a *brillantalizarinkék.*

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

HAT ATOMOS OXYGENT TARTALMAZÓ HETEROCYKLUSOS VEGYÜLETEK ÉS LESZÁRMAZOTTAIK.

Pyron. A pyron α és γ isomer alakban ismeretes. Mind a kettő pyran származék. Ez a gyök különböző növényi glycosidá-

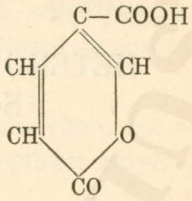


ban fordul elő, amelyek mint növényi festékanyagok szerepelnek. Ammoniával a pyron könnyen átalakul pyridin származékká, miután az O atom könnyen kicserélhető az NH gyökkel. A γ pyron gyenge bázis, az *oxoniumsókat* alkotja, amelyekben egy négyértékű O-t kell feltételeznünk. Ilyen pld. a dimethylpyron sósavval képezett oxonium sója. Az α pyron származékai előállíthatók aliphás vegyületekből. Így almasav füstölgő kénsav hatása alatt először H-t és CO_2-t választ le, *oxyacrylsavat* képezvén:

$$2(COOH—CHOH—CH_2—COOH) - 2H_2 - 2CO_2 =$$

$$= 2(HOH—C=CH—COOH) - 2H_2O =$$

oxyacrylsav



α cumalinsav

Két molekula acrylsav, azután füstölgő kénsav hatása alatt condensálódik víz kilépése mellett α cumalinsavvá, amely α pyroncarbonsav. Ha a cumalinsav CO_2-t veszít, úgy α pyron keletkezik. A γ pyron származéka

a chelidoniumsav, amely calciumsó alakjában a Chelidonium majusban és a Veratrum albumban fordul elő.

Mesterségesen előállítható acetonból és oxalsavas aethylesterből, mikor először *xanthochelidoniumester:*

$$CH_3—CO—CH_3 + 2(C_2H_5—O—CO—CO—O—C_2H_5) =$$

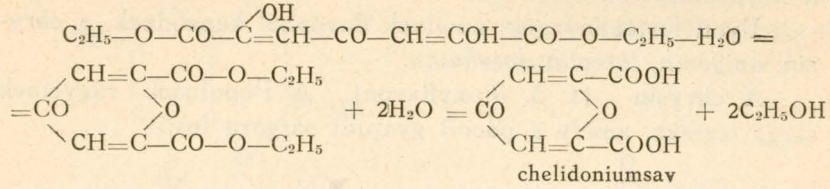
oxalsavas aethylester

$$= 2C_2H_5OH + 2H_2O + C_2H_5—O—CO—C(OH)=CH—CO—CH=COH—CO—O—C_2H_5$$

xanthochelidoniumester

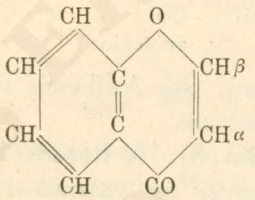
© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

keletkezik, amely concentrált HCl hatása alatt vizet veszít, azonkívül pedig el is szappanosodik, *chelidoniumsavat* adván:

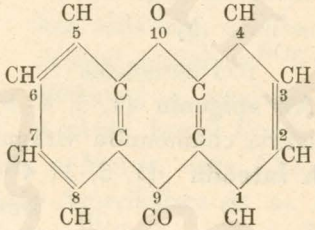


chelidoniumsav

Ha benzolt combinálunk egy pyrongyökkel, úgy **chromon** keletkezik, amelyhez még egy benzolgyököt kapcsolván,



chromon



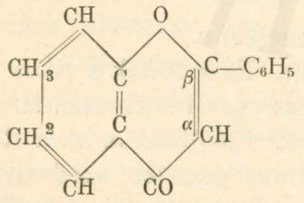
xanthon

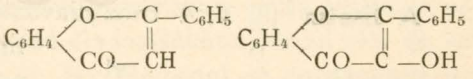
xanthon (dibenzo γ pyron) képződik. Ennek oxy származékai növényi festékeket alkotnak. Ilyen festék az *indiai sárga*, amely a Mangifera indicával etetett marhák vizeletében fordul elő és *euxanthont* (1, 7 oxyxanthont) tartalmaz.

A Gentiana-félék gyökerének festékanyaga a *gentisin*, amely egy 1, 3, 7 trioxyxanthon methylaetherje. A methylgyök 3-al jelzett OH gyökhöz kapcsolódik.

A flavon és származékai.

Ha a chromonban egy β állású H atomot phenylgyökkel helyettesítünk, úgy megkapjuk a flavont és ennek phenolját, az oxyflavont:





flavon oxyflavon (flavonol)

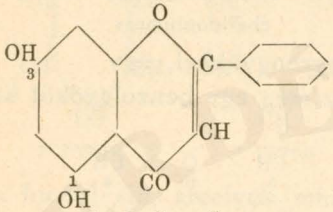
A flavon 99—100 C°-nál olvadó tűket képez és különböző Primula-félék levelein és levélszárain lisztszerű bevonatot képez. A sárga virágok sárga színű gyökerek és fák sárga festékanya-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

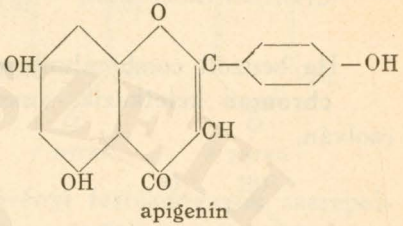
gainak egy része a flavonnak és az α oxyflavonnak (flavonolnak) a leszármazottja.

Ilyen festékanyagok, amelyek flavonból képződnek, a *chrysin, apigenin, luteolin, lotoflavin.*

A chrysin (1, 3. dioxyflavon). A Populusok rügyeinek sárga festéke, amely a pácolt gyapjút sárgára festi.



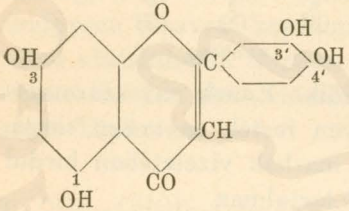
1—3 dioxyflavon



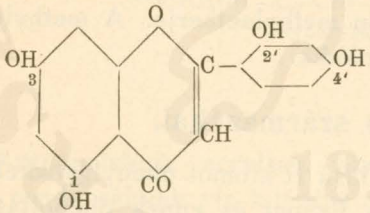
apigenin

Az apigenin (1, 3, 4' trioxyflavon). Az Anthemis nobilis, Matricaria chamomilla virágaiban fordul elő.

A luteolin (1, 3, 3', 4' tetraoxyflavon). A Reseda luteola festékét képezi és valamikor mint sárga pácfesték volt elterjedve különösen a selyem festésénél. Vízben igen nehezen, alkálikus vegyületekben mély sárga színnel oldódik.



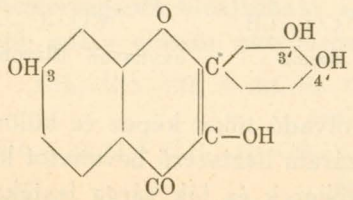
A lotoflavin (1, 3, 2', 4' tetraoxyflavon) cukorral és cyanhydrogennel kapcsolva alkotja a lotusin glycosidát, amely a Lotus arabicusban fordul elő.



Festékanyagok, amelyek a flavonolokból veszik eredetüket.

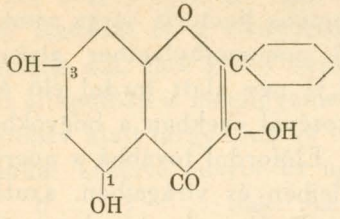
Ezek a *fisetin, galangin, morin, quercetin.*

A fisetin (3, 3', 4' trioxyflavonol). Ez a festék a Rhus cotinus gesztjének színét képezi. Előállítható, ha a Rhus cotinus gesztjét szódatartalmú vízzel kifőzzük. A Rhus cotinus gesztjében a fisetin a *fustin* glycosidát alkotja, amelyben valószínűleg a rhamnose a cukor.

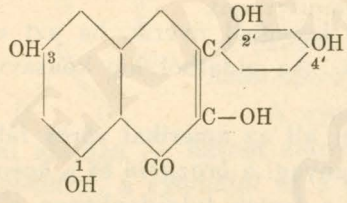


© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

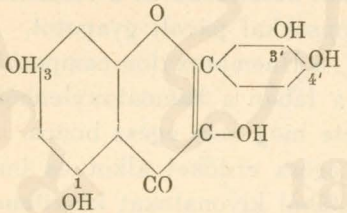
A galangin. Az Alpinia officinarum gyökereiben fordul elő. Világossárga tűk, amelyek 214—215 C°-nál olvadnak.



A morin. (1, 3, 2', 4' tetraoxyflavonol). A morin színtelen kristályokat képez, amelyek vízben igen nehezen, alkálikus oldatban azonban sárga színnel oldódnak. Ez a festékanyag a maclurin mellett a sárga brazil fának alkotja a festékanyagát. A sárga brazilfa a Morus, vagy Chlorophora tinctoria, amely Mexicóban, Közép-Amerikában és az Antillákon van elterjedve. A festésnél nem a tiszta morint alkalmazzák, hanem a fának vizes kivonatát. A fa kivonatával még ma is festik a gyapotot, a gyapjut, a bőrt; mint pácot chromot, alaunt, réz- és vasvegyületeket alkalmaznak. Gyapotnyomásnál csak a morint alkalmazzák.



A quercetin (1, 3, 3', 4' tetraoxyflavonol). Citromsárga, kristályos por, amely hideg vízben egyáltalában nem, forró vízben kevéssé oldódik. Vizes alkáliákban aranysárga színnel oldódik. A pácolt gyapjut különböző módon festi meg, aszerint, hogy milyen pácot alkalmaznak. Aluminiumpáccal barnás narancs, chrompáccal vörösbarna, ónpácccal világos narancs és vaspáccal zöldfekete festéket ad.



A legelterjedtebb növényi természetes sárga festékanyag és szabadon, továbbá különböző glycosidákban fordul elő, de ismeretesek az alkylaetherjei is. Így előfordul az úgynevezett quercitron kéregben, amely kérget a Quercus tinctoria, Quercus digita és a Quercus trifida szolgáltatják. A quercitron kéregben a quercetin a quercitringlycosida alakjában fordul elő, amelyben a rhamnoséhoz kapcsolódik. Ezt a kérget már a 18-ik században használták és használják még ma is a festészetben. Meg-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

található továbbá a quercetin a Rhamnus cathartica, Rhamnus saxatillis, Rhamnus frangula, Rhamnus tinctoria sárga színű bogyóiban. Ezekben a quercetin 7 monomethylaether alakjában *rhamnetin* [$(C_{15}H_5O_2(OH)_4(OCH_3)$] név alatt fordul elő és ez a vegyület rhamnoséval és galactoséval ezekben a bogyókban a *xanthorhamnin* glycosidát képezi. Előfordul továbbá a quercetin az Aesculus hippocastanum leveleiben és virágaiban, azután a Viola tricolor, Crathaegus oxyacantha, Humulus lupulus és Cheirantus cheiri virágában.

A quercetint a quercitron kéregből nyerik, ha azt először konyhasó oldattal kivonatolják. Az oldatból híg kénsavval főzéssel lecsapják a quercetint.

A flavon festékekhez közel áll az amerikai vörös fában és kék fában előforduló két festékanyag: a *brazilein* és a *haematein*.

Brazilein ($C_{16}H_{14}O_5$). Ez a festék tulajdonképen a brazilinnek oxydatiós terméke. Pontos constitutiója még nem biztos.

A brazilin a brazileinnel együtt az úgynevezett vörös fernambuk fában fordul elő. Ez a fa a braziliai Caesalpinia crista és a Caesalpinia brasiliensis fáját alkotja. Megtalálható továbbá a brazilin és a brazilein a Caesalpinia sappanban, amely fa Celebesen, Jáván, Siámban és a Philippineneken nő. A fernambukfa nagyon kemény, nehezebb, mint a víz és a levegőn sötétvörös színű lesz. A fából extractumokat készítenek és a festékkel még ma is festik a sumachal, vagy ónsókkal pácolt gyapotot.

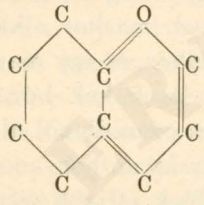
A haematein ($C_{16}H_{12}O_6$) a Haematoxylon campechianum (campechefa) festékanyaga és a fában a haematoxylenből oxydatio útján képződik. Szerkezete még nem egész biztos.

A campechefa Mexicóban egész erdőket alkot és innen is kerül a kék fa forgalomba. A fából kivonatokat készítenek; ez a kivonat haematoxylint, haemateint, cserzőanyagokat, és cukrot tartalmaz. Ezt a kivonatot használják fel a festészetben. E kivonat még ma is a legfontosabb festőanyagok egyike és különösen a selyem- és a katunfestészetben alkalmazzák. A haematein jellegzetes pácfesték és az alkalmazott páctól függ a színe. Így aluminiumpáccal ibolyakék, rézpáccal kék, vas- és chromsókkal fekete és kékes fekete festéklackkot ad.

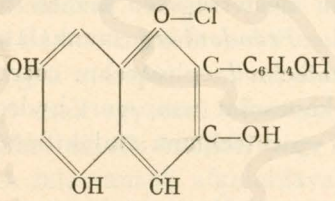
© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Az anthocyanok.

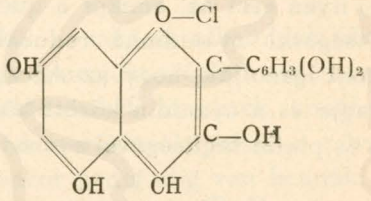
Az α és β pyranból igen érdekes vegyületek erednek; ezek élénk festékek és a virágokban, levelekben és gyümölcsökben fordulnak elő, ahol a sejt nedvében oldva vannak, de kristályosított állapotban is megfigyelhetők. Ezeket a festékeket *anthocyan* gyűjtőnév alatt tárgyaljuk és tulajdonképen glycosidák, amelyek savakkal kezelve cukrot és úgynevezett anthocyanidineket adnak. Az anthocyanidinek *pyran* leszármazottaknak tekinthetők, mert bennük benzopyryliumgyök fordul elő, amelyben az oxygennek bázikus a szerepe, tehát *oxonium*-szerű sókról van szó.



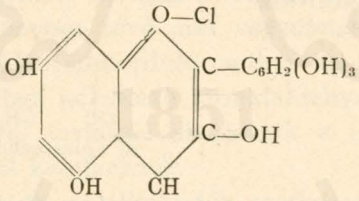
A cyanidinekből — *Willstätter* munkálatai alapján — három alapvegyületet ismerünk, és pedig a *pelargonidint*, a *cyanidint* és a *delphinidint*, amely vegyületek sósavval chloridokat képeznek.



pelargonidinchlorid



cyanidinchlorid



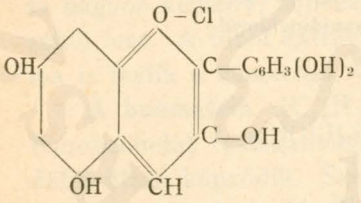
delphinidinchlorid

A három anthocyanidin szerkezetét alkáli olvasztásával határozták meg, mikor kitűnt, hogy pelargonidinből phloroglucin és p. oxybenzoesav, cyanidinből phloroglucin és protocatechusav képződött.

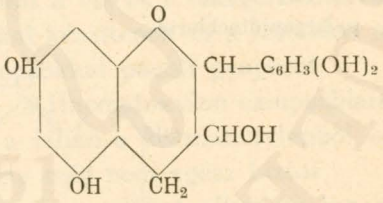
E három alapvegyület azonban methylaethereket alkot és ezek is cukrokkal kapcsolva glycosidákat képeznek, amelyek szintén sok virágnak és bogyónak képezik a festékjét. Így pld. a szagos ibolya festéke delphinidinből, glycoséből és rhamnosé-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

ból, a bibor pelargonia festéke a pelargonidin diglycosidja, a Vaccinium vitis idaea bogyó festéke az *idaein* cyanidinből és egy molekula galactoséból, a szőlőbogyó festéke az *oenin* glycoséból és delphinidin dimethylaetherből áll. A Delphinium consolida festéke két molekula glycoséból, két molekula paraoxybenzoesavból és delphinidinből áll. Sok virág- és bogyófesték különböző anthocyan, nehezen elválasztható keverékéből áll. Az anthocyanok legkülönbözőbb színváltozatát elősegíti még az a jelenség is, hogy a növényi festék egyszer savanyú, máskor alkálikus, vagy neutrális környezetben van a növényben és így megérthető pld. az, hogy a vörös rózsavirágfesték és a kék búzavirágfesték azonos és két molekula glycoséból és cyanidinből áll. Elősegíti még a virágok szinpompáját az is, hogy az anthocyanok sárga flavon- és flavonol festékekkel is keverődnek. Újabb vizsgálatok igazolják, hogy az anthocyanok a catechinekkel és a flavonolokkal igen közeli kapcsolatban vannak és pld. a flavonolok a növényben anthocyanokká és megfordítva átalakulhatnak; ilyen eset az, amikor a quercetin mesterségesen sav és Mg segítségével cyanidinná reducálódik. *Freudenberg* munkálatai viszont igazolják, hogy az Accacia catechu *l* epicatechin cserző anyagja és a cyanidin között közeli kapcsolat van, mert hydrogen és platin segítségével cyanidin dl epicatechinná átalakítható:



cyanidinchlorid



dl epicatechin

Az anthocyan festékek vízben és híg alkoholban oldódnak, aetherben oldhatatlanok, ólomacetattal csapadékot adnak.

ALKALOIDÁK (NÖVÉNYBÁZISOK).

Az alkaloidák, vagy növénybázisok erős, lúgos tulajdonságú organikus vegyületek és emiatt származik elnevezésük is. A legkülönbözőbb összetételü vegyületek. Hogy mégis egy csoportban ismertetjük őket, annak az a magyarázata, hogy valamikor ismeretlen lévén szerkezetük és különböző növényekben fordulván

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

elő nagyobb mennyiségben, a „növénybázisok csoportját" alkották belőlük. Az alkaloidákat csak egyes növényi családokban találjuk, így pld. a Rubiaceák, Solanaceák, Papaveraceák, Leguminosék családjában, ahol rendesen a magban és a termésben, avagy a levelekben, szárakban és gyökerekben fordulnak elő. Minden család határozott alkaloidával bír, amelyhez más alkaloidák is csatlakoznak, de csak kisebb mértékben. Az alkaloidák a növény plazmájában képződnek és a plazmából kiválva, a sejtnedvben, növényi olajokban és nyálkákban feloldódnak és azután különböző növényi savakkal sókat képeznek. A napfény keletkezésükre nagy hatással lehet, mert déli vidéken pld. a Conium maculatum sok *coniint* tartalmaz, míg Észak-Angliában alig tartalmazza ezt az alkaloidát. A növényben az alkaloidák valószínűleg állatokkal szemben védelmül szolgálnak, azonban physiologiai szerepük még nincs tisztázva.

Azok a növények, amelyek sok terpent tartalmaznak, vagy egyáltalában nem, vagy csak igen kis mértékben tartalmaznak alkaloidákat.

Bár — mint fennebb említettük — még az alkaloidák physiologiai szerepét a növényben nem ismerjük, mégsem valószínű, hogy csak egyszerű növényi melléktermékek lennének, annál is inkább, miután tudjuk, hogy vannak periódusok, mikor a növények tele vannak alkaloidával, máskor pedig alig van bennük.

Pictet szerint az alkaloidák úgy keletkeznek, hogy a növényben fehérjék, nucleinek bázikus alkatrészekre bomlanak, amelyek azután a növényben lévő más vegyületekkel condensálódnak. Az alkaloidákban előforduló methyl- és methylengyökök a növény zöld részeiben keletkező formalaldehyd hatása alatt keletkeznek. A pyrrol tartalmú alkaloidák a chlorophyll festék bomlási termékeiből keletkeznek.

Újabb vizsgálatok az alkaloidák szerkezetét már nagyrészt tisztázták és eszerint különböző csoportokra osztjuk őket. Megkülönböztetünk ammonia-, purin-, húgysav alkaloidákat, mint pld. coffein, theobromin, betain, muscarin; továbbá olyanokat, amelyek aromás amin szerkezetűek. Végül pyrrol, pyridin, chinolin és isochinolin gyököket tartalmazó alkaloidákat különböztetünk meg. Nitrogen minden alkaloidában előfordul, de az oxygen hiányozhat belőlük, mint pld. a nicotinban és a sparteinban.

A legtöbb alkaloida tertier bázis, amelyben egy háromértékű nitrogen atom különböző gyökökhöz kapcsolódik. Az oxygen az

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.; EGF/68-1/2020.

alkaloidáknak phenolos, vagy alkoholos tulajdonságokat kölcsönöz (morphin).

Sok alkaloidában a COOH csoport is előfordul és ilyenkor az alkaloidáknak elemei aminosavak, esterek, anhydridek lehetnek. Az alkaloidák nagyon hasonlítanak az ammoniára, amennyiben savakkal sókat alkotnak. A szabad alkaloidák vízben oldhatatlanok, alkoholban és aetherben könnyen oldódnak; különösen savakban oldódnak jól, amely alakjukban kíválóan kristályosodó sókat képeznek.

Az oldataik optikailag activak, keserű ízűek és az állati szervezetre mint nagyon erős méreg hatnak. Az alkaloidák különböző reagensekkel csapadékot adnak. Ilyen reagens a phosphormolybdensav, phosphorwolframsav, higanyjodidjódkálium, bismutjodidjódkálium, tannin, káliumhiganyjodid, pikrinsav, platin- és aranychlorid, sublimát, phosphorantimonsav, káliumzinkjodid.

De különböző reagensekkel az alkaloidák színreactiókat is adnak. Ilyen színreactiók conc. kénsavval, vanadinkénsavval, chromsavval, salétromsavval, ferrichloriddal, stb. következnek be.

Egyes alkaloidák oxydáló szerekkel ($K_2Cr_2O_7$), vagy pedig kénsavval, melyben kevés HNO_3 van, azután 1%-os ammoniummolybdenattal érzékeny színreactiókat adnak, miáltal még a legkisebb mennyiségben is kimutathatók.

Az alkaloidák legnagyobbrészt növényi részekből állíttatnak elő.

Ha az alkaloidák illékonyak, akkor a növényrészeket 60%-os alkohol és kénsav keverékével extraháljuk az oldatból, a festőanyagokat ecetsavas ólommal kicsapjuk, a felesleges ólmot pedig SH_2-vel leválasztjuk. A leszűrt oldat bepárolása után az alkaloidákat alkáliával felszabadítjuk és vízgőzzel átdestilláljuk.

Ha az alkaloidák nem illékonyak és vízben nem oldódnak, úgy a savas extractiós oldatból alkáliával kicsaphatók, ha azonban oldódnak, úgy KJ és $HgCl_2$ segítségével csapjuk ki őket és csak azután szabadíthatjuk fel alkáliák segítségével.

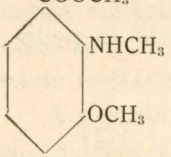
Ezekkel az eljárásokkal kapott alkaloidák erős szagú, fehér, kristályos anyagok, vagy pedig olajszerű folyadékok. Ez a szag akkor is érezhető, ha alkaloida tartalmú növényeket K- vagy Nalúggal destillálunk.

A növényi alkaloidák között vannak a legerősebb mérgek, amelyek különösen az agyra és a hátgerincvelőre hatnak mérgezőleg. Az ammonia és húgysav származású alkaloidákat más helyen tárgyaltuk, azért ehelyütt nem lesz újból szó róluk.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Aromás amin szerkezetű alkaloidák.

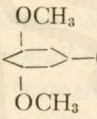
Damascenin. Ez az alkaloida a Nigella damascena és Nigella aristataban fordul elő. Anthranilsav leszármazott, amelynek narcotikus tulajdonságai vannak.



Ephedrin $[C_{10}H_{15}NO, (C_6H_5—CHOH—CH(NHCH_3)—CH_3)]$. Az Ephedra vulgarisban fordul elő. Phenylaethylamin leszármazott. Mydriatikusan ható alkaloida. Vele stereoisomer a *pseudoephedrin*, amely szintén az Ephedra vulgarisban fordul elő. Asthmánál alkalmazzák. Összehúzza a véredényeket, növeli a vérnyomást, tágítja a pupillát. Pharmalogiailag közel áll az adrenalinhoz. Chinában már 5000 éve tudják, hogy a bronchia görcsöket megszünteti. Bronchia asthmánál, továbbá kollapsnál alkalmazzák.

Hordenin $(C_{10}H_{15}NO)$; $[OH<\!\!\supset\!\!>C—CH_2—CH_2N=(CH_3)_2]$. A rozscsiranövényekben fordul elő. Fehér kristályok, amelyek 118 C°-nál olvadnak. Ez az alkaloida a vérhas, hasmenés és cholera ellen használatos, különösen a francia gyarmatokon.

Mezcalin $(C_{11}H_{17}NO_3$; $OCH_3<\!\!\supset\!\!>—CH_2—CH_2—NH_2)$. Az



Anhalonium Lewinii nevű Cactus fő alkaloidját képezi. Bódító hatású, miközben különböző színviziókat idéz elő.

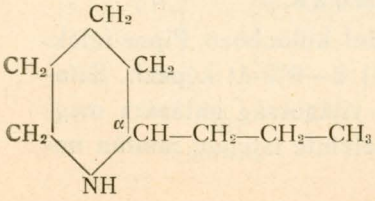
A capsaicin $[C_6H_3(OCH_3)(OH)(CH_2NHCOC_9H_{17})]$ a paprika alkaloidja.

Pyridin alkaloidák.

Ezek az alkaloidák a pyridin gyököt tartalmazzák. Előfordulnak a Conium maculatumban, az Areca catechuban, a Piperfélékben és a Ricinus communisban.

A conium alkaloidák.

Coniin. Mivel az α állású carbon atom asymmetrikus, a coniin *d, l, dl* alakban ismeretes.



A *d* coniin színtelen, nagyon büdös és mérges folyadék, amely 168 C°-nál forr, a levegőn megbarnul és alkoholban oldódik.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A *d* coniin előfordul a Conium maculatum (foltos börök) összes részeiben, de különösen az éretlen gyümölcsben, organikus savakhoz kötve a növény egész testében, de különösen nagyobb mennyiségben a termésben.

A mesterséges coniin racemikus alakban nyerhető és pedig α pikolinból, ha azt acetaldehiddel condensáljuk:

$$C_5H_4N—CH_3 + CH_3COH = C_5H_4N—\overset{\alpha}{C}H = CH—CH_3 + H_2O$$

alylpyridin

Ha a keletkezett alylpyridint forró alkoholos oldatban Na segítségével reducáljuk, képződik az α n propylpiperidin, vagy coniin:

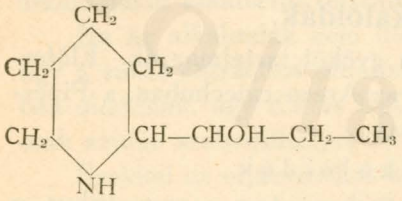
$$C_5H_4N—\overset{\alpha}{C}H = CH—CH_3 + H_8 = C_8H_{17}N$$

coniin

A racemikus, synthetikus *dl* coniinből az activ componenseket úgy állítjuk elő, hogy a racemikus coniint borkősavban oldjuk és ebbe a szirupba egy kristály természetes *d* jobbra forgató borkősavas coniint teszünk, mikor a *d* alak kikristályosodik.

A coniin egyike a legerősebb mérgeknek és határozott idegméreg. Külsőleg a nyálkahártyákra hozva, már a bőrön helyi érzéketlenséget idéz elő, miután a motorikus idegvégeket megbénítja. Másodsorban a hátgerincet bénítja meg. Egy csepp coniin a nyúl szemébe juttatva, azt 9 perc alatt megöli. Belsőleg a motorikus idegeket bénítja, később az idegközpontokra is hat. A coniin mérgezéseknél először a lábak, azután a karok bénulnak meg. A halál teljes eszméletnél következik be. *Socrates* coniintől halt meg.

A conhydrin, amely szintén a Conium maculatumban, a bürökben fordul elő, az előbbinek OH vegyülete, azonban szerkezete még nem biztos. Színtelen kristályokat képez.



A bors alkaloidák.

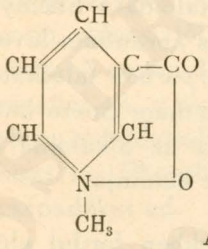
A piperin ($C_{17}H_{19}NO_3$). Előfordul különböző Piper-félékben és a fekete borsnak (Piper nigrum) 8—9%-át képezi. Színtelen, szagtalan kristályok, amelyek a világosság hatására megsárgulnak. A tiszta piperin a szájban eleinte íztelen, miután ne-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

hezen oldódik, később erős bors ízt vált ki. Vízben majdnem oldhatatlan. Oldódik forró alkoholban, chloroformban, jégecetben; benzolban nem nagyon. Régebben a chinin helyett alkalmazták maláriánál. A chinin ma már teljesen kiszorította. Savas hatása folytán a piperin piperidinre és piperinsavra bomlik. Szerkezete teljesen ismert.

A pyridin tartalmú alkaloidák közé tartozik még a *trigonellin;* az areca alkaloidák az *arecaidin,* az *arecolin,* a *guvacin* és a *guvacolin.*

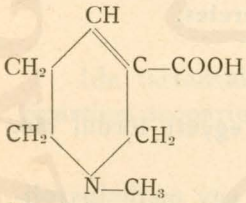
A trigonellin. Ez az alkaloida a nicotinsav methyl betainja.



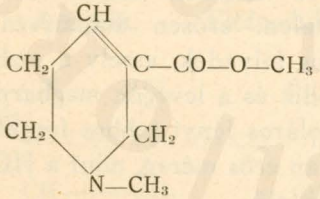
Előfordul a Trigonella foenum graecum, a Strophantus hispidus és a Strophantus-kombe, azután a Pisum sativum (borsó) magjában és a kávébabban. Vízben könnyen oldódik. Nem mérges.

Az areca alkaloidák.

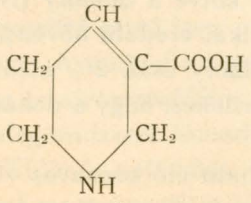
Az arecaidin. Az Areca catechu pálma termésében fordul elő. Ez a pálma Elő- és Hátsó-Indiában otthonos. Dióját rágják. Ez az alkaloida szilárd test, amely vízben könnyen oldódik. Az állatoknál a galandféreg ellen használják. Az areca diót Dél-Ázsiában 200 millió ember rágja, mert megszünteti a fáradságot.



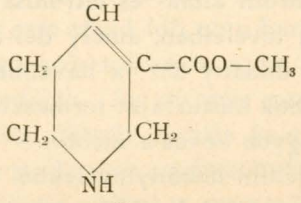
Arecolin. Az előbbinek methylestere és szintén az Areca pálma termésében fordul elő. Olajos bázikus folyadék. A nyálkamirigyek fokozott működését idézi elő.



A guvacin és a guvacolin szintén az Areca dióban fordulnak elő.



guvacin

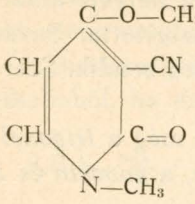


guvacolin

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

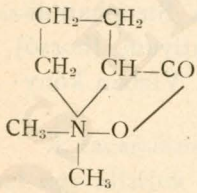
A Ricinus communis alkaloidja.

A ricinin. A Ricinus communis magjainak alkaloidját képezi. Az ethiolált csiranövények száraz anyagának 3·3%-át képezi. Fehér kristályok, amelyek 200—201 C° között olvadnak.

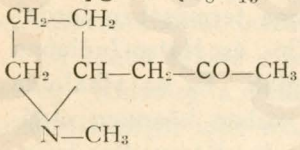


Pyrrol származású alkaloidák.

A stachydrin ($C_7H_{13}NO_2—H_2O$). Ez az alkaloida a Stachys tuberifera gumóiban, a Citrus aurantium leveleiben, azután a *dalmát rovarporban* található meg. Ez utóbbi a Chrysanthemum cinerariaefolium virágaiból készül. Ez az alkaloida a prolinhez közel áll és annak betainja.

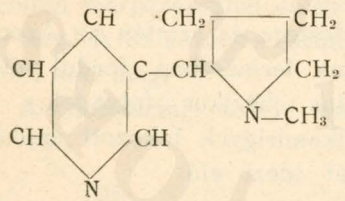


Hygrin. ($C_8H_{15}NO$). A perui Coca levelekben fordul elő. Erősen bázikus, igen mérges folyadék, *d, l, dl* alakban ismeretes.



A cushygrin ($C_{13}H_{24}N_2O$) a hygrinnel együtt fordul elő. Színtelen, gyenge szagú folyadék.

Nicotin Ez az alkaloida egy pyridin és egy methylpyrolidingyökből van összetéve.



A teljesen tiszta nicotin színtelen, erősen dohányszagú, olajos folyadék, amely a vízben oldódik és a levegőn megbarnul. A poláros fényt jobbra forgatja. Egyike a legerősebb mérgeknek. Olyan erős méreg, mint a HCN. Izom-, agy- és hátgerincbénulást idéz elő.

Előfordul alma- és citromsavhoz kötve a dohány (Nicotiana tabacum) leveleiben, amely dél-amerikai eredetű növény. A közönséges dohány 8%, a havannai dohány csak 2% nicotint tartalmaz. Sok kulturfaját termesztik; érdekes, hogy a dohány magjában nagyon kevés a nicotin.

A nicotin dohánylevelekből állítható elő kénsavas vízzel. A kénsavas oldatot Na_2CO_3-al lúgossá tesszük és vízgőzdestillátió-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

val a szabad nicotint eltávolítjuk. Az átdestillált nicotint oxalsavhoz kötjük és ebből a sóból az alkaloidát KOH-al választjuk el, mikor tiszta nicotint nyerünk.

5 mg elegendő belőle, hogy egy közép nagyságú kutyát 3 perc alatt megöljön. Mint orvosságot nem alkalmazzák. A salicylsavas nicotint a Scabies ellen használják.

A nicotint *Pictet* synthetikus úton állította elő és a racemikus oldatból a balra forgató nicotint is sikerült elkülöníteni, amely azonban nem olyan mérges, mint a *d* modificatio. A már előbb tárgyalt coniintól élesen megkülönböztethető, mivel a nicotin chlorvíztől nem változik, míg a coniin fehér zavarodást okoz. A coniin 35%-os alkoholban phenolphtaleinnel vörös színreactiót ad, a nicotin nem. A nicotin aetherikus oldatban, aetherikus jódoldattal bizonyos idő múlva rubinvörös kristályokat választ le. Phosphorwolframsavval még 1 : 1,000.000 arányban is csapadékot ad.

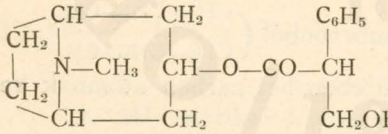
Alkaloidák condensált pyrrolidin és piperidin gyűrűkkel.

Ide tartoznak az atropin, a cocain, a granátalmafa és a Spartium scoparium alkaloidjai.

Atropin alkaloidák.

Ebben a csoportban megemlítjük az atropint, hyoscyamint és a scopolamint, amelyek mind az atropinnak a leszármazottai.

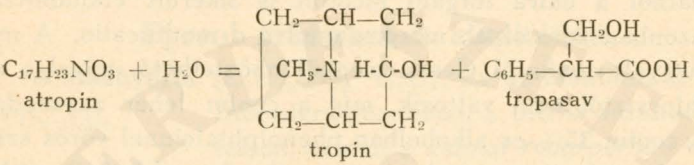
Atropin. Előfordul az Atropa belladonna gyümölcsében, a Hyoscyamus nigerben, a Scopolia japonicában és a Duboisia myoporoidesben. Fehér tűk, amelyek alkoholban és chloroformban könnyen oldódnak. Perhydrolkénsavval lecsepegtetve világoszöld színű lesz, amely szin rövid idő után barnászölddé alakul át. A szabad atropin igen erős méreg és azért a gyógyászatban az atropinsulfátot használják. Az atropin maga a központi idegrendszert támadja meg, először izgatja és azután bénítja. Különös sajátsága, hogy a Nervus oculomotorius megbénításával a szempupillát kitágítja és ezáltal a szem alkalmazkodását megakadályozza. Ez a hatás akkor is bekövetkezik, ha az



© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

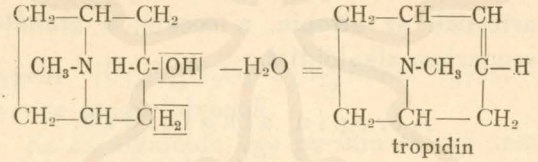
atropint nem a szembe csöpögtetik, hanem belsőleg adagolják. A szervezetből változatlanul távozik a vizelettel. Ellenszerei: tannin, jód, porszén, morphin és physostigmin. Az atropin a mirigyek váladékkiválasztását erősen visszaszorítja és a muscarin hatását megszünteti.

Az atropin HCl-al melegítve hydrolyzál, egy molekula vizet vesz fel és *dl* tropasavra és *i* tropinra bomlik fel:



Az atropin tehát a tropin és a tropasav esterje. A tropin egy másodlagos alkohol, mely egy pyrrolidin gyököt tartalmaz, mivel belőle *succinimid* ($\begin{pmatrix}CH_2—CO\\CH_2—CO\end{pmatrix}$>NH) választható le.

Ha tropint híg kénsavval, vagy KOH-al melegítjük, akkor víz leválása mellett *tropidin* keletkezik:



Ez a vegyület átalakítható α aethylpyridinné, ami bizonyítéka annak, hogy a tropin a pyrrolidin gyök mellett egy pyridin gyököt is tartalmaz.

Mivel a tropint *Willstätter* suberonból ($\begin{pmatrix}CH_2—CH_2—CH_2\\CH_2—CH_2—CH_2\end{pmatrix}$>CO) állította elő, a tropinnak a gyűrűjében hét carbon atomnak kell lennie.

A tropasav és a tropin synthetikus előállítása után, sósav segítségével, vízkiválás mellett, sikerült előállítani az estert, az atropint. Az ilymódon nyert atropin racemikus inactiv vegyület, amelyből az activ componensek leválaszthatók. Ezek a *d* és *l* hyoscyamin néven ismeretesek.

Hyoscyamin *d, l.* A két vegyület stereoisomer az atropinnal, amely hevítve, vagy hosszabb állás után atropinná alakul át. Szintén a Hyoscyamus nigerben, a Datura stramoniumban és az

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Atropa belladonnában, továbbá a Mandragora gyökérben fordulnak elő. Az *l* hyoscyamin az *l* tropasav és *i* tropin esterje; fényes tűk, amelyek 108·5 C°-nál olvadnak. Nagyon mérges vegyület, amely szintén a szempupillát tágítja. Az *l* hyoscyamin hatása a szívre és a mirigyekre kétszer olyan nagy, mint az atropin hatása, de 30-szor nagyobb, mint a *d* hyoscyaminné.

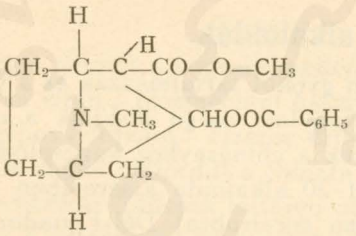
Scopolamin ($C_{17}H_{21}NO_4$). Ez az alkaloida a Solanaceákban van igen elterjedve. Belsőleg mint hypnoticumot alkalmazzák, különösen őrülteknél. Igen jó csillapító szer, de nagyon mérges. Az álom már 10—15 perc múlva bekövetkezik és nyolc órán át tart. Lúgok és savak hatása alatt a scopolamin tropasavra és scopolinre ($C_8H_{13}NO_2$) bomlik.

A tropin alkohol, nemcsak az atropin, hanem a cocain alkotórészét is képezi. Kristályos anyag, amely oxydálva tropinint ad, amely keton tulajdonságú.

A cocain alkaloidák.

Az Erythroxylon coca és Erythroxylon novogranatense leveleiben a *coca* alkaloidák fordulnak elő és pedig a *cocain, cinnamylcocain, benzoylecgonin* α, β, *truxillin, tropacocain, hygrin* és *cuschygrin.* Az első növény Peruban, a másik Új-Granadában van otthon.

A *l* cocain ($C_{17}H_{21}O_4N$). Színtelen, prizmás kristályok, amelyek 98 C°-nál olvadnak. *Willstätter* munkálatai alapján a benzoylecgonin methylestere. Balra forgat. Sósavas sója igen használt helyi érzéketlenítő. Synthetikus úton succinaldehydből állítják elő.



A dél-amerikai Coca levelek 1·3—3% cocaint tartalmaznak. Ezek a levelek az Erythroxylon coca és az Erythroxylon novogranatense nevő boliviai és perui bokrokból származnak.

Ha a cocaint alkáliákkal, vagy savakkal főzzük, úgy belőle benzoesav, methylalkohol és ecgonin képződik. Ez az ecgonin a tropinnak balra forgató carbonsavja ($C_{19}H_{15}NO_3$). A többi coca alkaloida alárendeltebb szerepet játszik.

A coca leveleket az őserdők indiánusai rágják és ez a fáradságot eltünteti. 1916 óta a coca levelekből készült cocaint

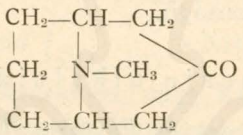
© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

finom por alakban tüsszentő pornak használják, hogy ezáltal mámoros állapotot idézzenek elő, mely állapotban egész boldognak érzik magukat az emberek. A cocainnak ez a használata képezi a modern cocainizmust, amely az egész világon hihetetlen mértékben elterjedt és ma már az emberiségre komoly veszélyt jelent.

A Punica granatum alkaloidjai.

Ezek az alkaloidák a Punica granatum kérgében fordulnak elő és különös galandféreg kihajtó tulajdonságokkal bírnak. Erős idegmérgek. Közöttük a *pseudopelletierin, a pelletierin* és a *methylpelletierin* szerkezete ismeretes. A pelletierin a galandférgek specifikus mérge.

Pseudopelletierin ($C_9H_{15}NO$).



A csillagfürt alkaloidák.

A spartein ($C_{15}H_{26}N_2$) a Spartium scopariumban és a sárga csillagfürt magjában fordul elő. Szerkezete még nincs egészen tisztázva. Toxikus dozisban olyan a hatása, mint a coniinnek.

A chinolin alkaloidák.

Ezek az alkaloidák a chinolin gyököt tartalmazzák és a Cinchona-félékben fordulnak elő. Nagyfontosságú közülük a *cuprein, chinin* és *chinchonin*, amelyek a chinasavhoz kapcsolódnak és a chinafa kérgében több mint 20 alkaloida kíséretében fordulnak elő. A chinafa (Cinchona succirubra) Dél-Equadorban és Észak-Peruban élő fa. A fát levágják és azután a vörös színű kérget lehántják és a napon megszárítják. De úgy is termelik a kérget, hogy a kéregbe széles bevágásokat eszközölnek és a sebhelyet agyaggal, vagy mohával bélelik ki. A sebhelyeken keletkező új kéreg igen gazdag alkaloidákban.

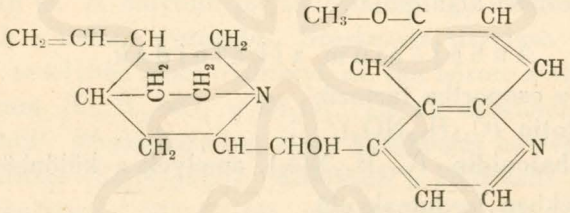
Cuprein ($C_{19}H_{22}N_2O_2$). A cuprein a chinin anyavegyülete. 6 oxycinchonin szerkezetű. A Remijia-félék kérgében fordul elő. A chemiai synthezis egy aethylhydrocupreint készített belőle, amelynek sósavas sóját *optochin* név alatt használják a

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

gyógyászatban, ahol nagyszerű szernek vált be pneumococcusos tüdőgyulladás és az Ulcus corneae serpens nevű szembetegség ellen. A másik igen értékes gyógyszer az isooctylhydrocuprein, amely a legnehezebb sebinfectióknál igen jó hatású és azért sebek desinfectiójára alkalmazzák. Gyógyászati neve *vuzin*.

Chinin ($C_{20}H_{24}O_2N_2 + 3H_2O$). Fényes, keserű ízű kristályokat képez, amelyek a poláros fényt balra forgatják. Vízben nehezen oldódik, de alkoholban és aetherben könnyen. Kétértékű bázis, amely savakkal sókat alkot. A sósavas, vagy kénsavas sója lázcsillapító és mint ilyen a malária elleni védekezésben megbecsülhetetlen gyógyszer.

A chinin szerkezete ma már tisztázva van, mert kálilúggal olvasztva chinolin, p. methyl és p. oxymethylchinolin, azonkívül β aethylpyridin, oxydálva pedig α, β, γ pyridintricarbonsavak és egy keton is keletkezik belőle. A keton képződése arra mutat, hogy a CHOH csoportot kell tartalmaznia. Mivel a chinin bromvízből Br-t vesz fel, azért kettősen kapcsolt carbon atomok jelenléte tételezhető fel benne. Az említett adatokból *Skraup* és



König a chinint a cuprein methylaetherjének tartják. A Malaria tropica ellen a plasmochint használják, amely egy alkyl-, amino-, 6 methoxychinolin. Tízszer erősebb hatású, mint a chinin.

A chinin előfordul a chinafa kérgében 2—3%-ban. Ez a fa a dél-amerikai Andesek lejtőjén otthonos; innen telepítették át Indiába, Ceylonra és Jávára. A chinint a porrá őrölt kéregből állítják elő úgy, hogy a kérget 1%-os kénsavval kifőzik, mikor chininsulfat keletkezik, amely könnyen kioldható. A savas oldatból a chinint $Ca(OH)_2$ segítségével szabadítják fel, amely a többi alkaloidával együtt kicsapódik. A csapadékból a chinint alkohollal eltávolítják, mert ebben a chinin könnyebben oldódik, mint a cinchonin és a többi alkaloida. Az alkoholos oldatból a chinint kénsavval választják le.

A belsőleg bevett chinin 40%-a változás nélkül távozik a

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

testből, 60%-a pedig az emberi testben bomlik és pedig minden valószínűség szerint a májban. A chinin specifikus gyógyszere a malária és annak quotidian, tertian és quartan typusának, mert az ivaros gametákat megöli. A Malaria tropicára nincs hatással.

A chinin és sói chlorvízzel és ammoniával gyönyörű smaragdzöld színreactiót adnak, amely egy csöpp ferrocyankalium által vérvörös színbe csap át, azonban pár pillanat múlva újból zöld színt vesz fel. A chinin sók oldatai kék fluorescálást mutatnak.

Cinchonin ($C_{19}H_{22}ON_2$). A chininnel együtt fordul elő és egyes kérgekben a chinint egészen kiszorítják. Hasonló tulajdonságú, mint a chinin, csak a hatása gyengébb. A cinchonin sók ammoniával és chlorvízzel nem zöld színreactiót, hanem sárgásfehér csapadékot adnak.

Az isochinolin alkaloidák.

Ebbe a csoportba tartoznak az anhalonium, papaverin és berberin csoport alkaloidjai.

Anhalonium alkaloidák.

Ebbe a csoportba tartozik

a pellotin ($C_{13}H_{19}NO_3$),

az anhalonidin ($C_{12}H_{17}NO_3$), amelyek a különböző Anhalonium-félékben fordulnak elő.

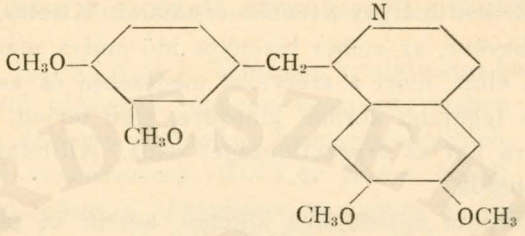
Papaverin alkaloidák.

Ezek között fontosabb a *papaverin, narcotin, narcein,* amelyek az ópiumban fordulnak elő, azután a *hydrastin.* Az ópiumot az éretlen mák fejéből nyerik úgy, hogy a termésbe különleges késsel vízszintes bevágásokat ejtenek, amelyből fehér, tejszerű nedv folyik ki. Ezt a nedvet mindennap lekaparják és sárgaréz edényekbe gyűjtik. Ez az anyag az *ópium,* amely körülbelül 20 különböző alkaloidát tartalmaz. Az előbb említetteken kívül van benne 10—12% morphin, 0·1—0·8% codein. Ezt az ópiumot Kis-Ázsiában, azután Indiában készítik és az utóbbival mérgezik a 400 milliós chinai nemzetet, Anglia nagyobb dicsőségére.

Papaverin ($C_{20}H_{21}NO_4$). Az ópiumban 0·5—1%-han fordul elő. *Pictet* synthezis útján állította elő. Prizmákat képez, ame-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

lyek vízben nem, de benzolban, alkoholban és chloroformban oldódnak. A papaverin egy isochinolin gyököt tartalmaz, amely egy methylengyökön keresztül egy benzolgyűrűhez van kapcsolva. Benne négy CO—CH_3 gyök foglal helyet. Szerkezete teljesen tisztázva van:



papaverin

Narcotin ($C_{22}H_{23}NO_7$). Szintén az ópiumban fordul elő, amelynek 10%-át alkotja. Alkoholban és aetherben oldódó kristályokat képez. *Fröhde*-reagenssel zöld színreactiót ad, amely melegítés után megvörösödik. Conc. hideg kénsavban a narcotin sárgászöld színnel oldódik, de melegítés után a szín vörös ibolyába csap át. A narcotin physiologiailag úgy hat, mint a morphin, csak a hatása gyengébb. Szerkezete tisztázva van. Tertier bázis, amelyben nincs hydroxyl, de van három methoxylgyök.

Narcein ($C_{23}H_{27}NO_8 + 3H_2O$). Ez az alkaloida narcotinból képződik. Physiologiailag nincs különleges hatással.

Hydrastin ($C_{21}H_{21}NO_6$). Előfordul a Hydrastis canadensis gyökértuskójában. 132 C°-nál olvadó kristályok. Szerkezete szintén tisztázva van.

A berberin csoport alkaloidjai.

Ebben a csoportban felemlítjük a *berberint* és a *corydalint*.

Berberin ($C_{20}H_{19}NO_5$). Előfordul a Berberis vulgarisban és a Hydrastis canadensis gyökereiben. Gyenge, optikailag inactiv bázis. A gyógyászatban vérzéseknél alkalmazzák.

Corydalin ($C_{22}H_{27}NO_4$). A Corydalis cavaban fordul elő még más 14 hasonló alkaloidával. Prizmák, amelyek 135 C°-nál olvadnak.

Phenantrentartalmú alkaloidák.

Ebbe a csoportba tartoznak a *morphin, apomorphin, codein, thebain, colchicin.*

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Morphin ($C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$). A morphin színtelen kristályokat képez, amelyek vízben kevéssé, de alkoholban és aetherben könnyen oldódnak és 230 C°-nál olvadnak. Sósavas sója kíváló altató, de nagyobb mennyiségben erős méreg. Erős reducáló szer, amely arany- és ezüstsók oldatát reducálja; könnyen oldódik és átalakul a nem mérges *pseudomorphinná*. Kisebb mennyiségben gyakran bevéve, az ember bizonyos idő múlva már nagyobb dozisokat is elbír, mert a szervezet megszokja és azért a morphinizmus, a legújabb kornak kinövése, igen terjed. Különösen a nagy agyra hat és érzéketlenséget okoz. Állítólag magában az agyban bomlik.

A morphin egyidejűleg alkohol, aether és phenol. Az alkohol és phenol OH gyöke szabad. Zinkporral destillálva phenanthrént ad. A nitrogen helye a vegyületben még nem biztos. Szerkezete sem biztos még.

Az ópiumnak 15—20%-át képezi, ahol a malonsavhoz kapcsolódik. Előfordul továbbá a Humulus lupulusban is. Az ópiumból mészvízzel állítják elő, mikor *morphium mészsót* képez, amely oldható, míg a többi alkaloidák sói, oldhatatlanok lévén, kicsapódnak. A leszűrt oldatból aether és NH_4Cl segítségével kicsapjuk a morphiumot.

A morphin conc. kénsavval melegítve egy csöpp KNO_3 hozzáadása után vérvörös színreactiót ad. Conc. HNO_3--ban vérvörös színnel oldódik, amely lassan megsárgul és $SnCl_2$-al vegyítve nem változik ibolyaszínűvé, mint a brucin. A *Fröhde*-reagens (melyet nyerünk, ha 1 liter conc. kénsavban 5 gr molybdensavas natriumot oldunk) a morphinnal előbb ibolya, azután pedig kékes és végül zöld színreactiót ad.

Codein ($C_{18}H_{21}NO_3$). Ez az alkaloida a morphin monomethylaetherje és pedig a phenol van methylálva. Nagy, színtelen kristályokat alkot. A codein gyengébb narcotikum. Különösen makacs köhögés ellen használják.

Apomorphin ($C_{17}H_{17}O_2N$). Ha morphint conc. sósavval 140—150 C° között hevítünk, vízkiválás mellett apomorphin képződik. Az apomorphin a központi idegrendszert izgatja és a legerősebb hánytató szerek egyike. A természetben nem fordul elő.

Thebain ($C_{19}H_{21}NO_3$). Ez tulajdonképen dimethyldehydromorphin. Igen erős görcsöket előidéző méreg. Narcotikus tulajdonsága igen gyenge.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Colchicin ($C_{22}H_{25}NO_6$). A Colchicum autumnale alkaloidja és a colchicein methyl vegyülete. Szerkezete még nincs tisztázva. Igen erős méreg, amelyet köszvénynél használnak. *Windaus* szerint benne a 9 methylphenanthren váza fordul elő.

Nem teljesen tisztázott structurájú alkaloidák.

Strichnin ($C_{21}H_{22}N_2O_2$). Színtelen kristályokat képez, amelyek 268 C°-nál olvadnak, nagyon keserűek, vízben majdnem oldhatatlanok, de forró alkoholban könnyen oldódnak. A strichnin igen erős növénymérég, 0·013 gr biztos halált idéz elő. Ez a méreg különösen a hátgerincre és azokra az idegekre hat, amelyek az izmokat mozgatják. Ezért van az, hogy a strichninmérgezésnél iszonyú görcsök állanak be és az arc teljesen eltorzul. Azonban mérgező hatása dacára, kis adagokban mint gyógyszert használják.

Előfordul a Strychnos nux vomica termésében, 0·2—0·5%-nyi mennyiségben kurarinnal és brucinnal keverve és almasavhoz kapcsolva. A strichnint a Strychnos magvaiból állítják elő. A magvakat híg kénsavval főzik, összetörik és a folyadékot leszűrik. Az oldatban a strichnin és brucin kénsavas sói találhatók meg. Az oldatból az alkaloidákat NaOH-al kicsapjuk és alkohollal eltávolítjuk a brucint, mire a strichnin visszamarad.

Több igen éles reactióval mutatható ki. Ha conc. kénsavban oldjuk és egy $K_2Cr_2O_7$ kristályt teszünk az oldatba, amelyet üvegpálcikával ide-oda mozgatunk, akkor a kristály körül ibolyaszínű szalagok keletkeznek, amelyek először vörös, azután zöld színbe mennek át. Ilymódon 0·00005 gr strichnin mutatható ki. Ha a strichnin vizes oldatát egy békára csöppentjük, akkor ez a béka bőrén átszivódik és azonnal merev görcsöt idéz elő.

Brucin ($C_{23}H_{26}N_2O_4$). A strichnint kíséri, nem olyan mérges és erősen balra forgat. Conc. HNO_3 vörös színnel oldja. A brucin valószínűleg a strichninnek dimetoxyl származéka. Vízben és alkoholban könnyebben oldódik, mint a strichnin. Conc. kénsavban feloldva a még csak nyomokban lévő HNO_3-al is vörös színreactiót ad.

Yohimbin ($C_{21}H_{26}N_2O_3$). A Corynanthe yohimbe nevű, Kamerunban és aequatoriális Nyugat-Afrikában előforduló fa kérgében található. Sósavas sóját alkalmazzák a gyógyászatban

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

impotentia ellen. Az afrikai bennszülöttek ugyanabból a célból az említett fának a kérgét alkalmazzák.

Aconitin ($C_{34}H_{45}NO_{11}$). Különböző hasonló alkaloidák gyűjtőneve, amelyek az Aconitum napellus virágában fordul elő. Valószínűleg aliphás természetű vegyület. Igen erős méreg, görcsöket okoz és a lélekzési centrumot bénítja. A kelet-indiai A. ferrox tartalmazza a *pseudoaconitint*, amely a legerősebb növénymérég.

Cytisin ($C_{11}H_{14}N_2O$). A Cytisus laburnumban fordul elő. Valószínűleg chinolin szerkezetű alkaloida. Physiologiai hatásában hasonlít a nicotinra. Igen mérges.

Emetin ($C_{29}H_{40}N_2O_4$). A hánytató gyökérben (Radix Ipecacuanhae) fordul elő. Ez a növény a dél-braziliai Mato Grosso államban fordul elő nagyobb tömegekben. Újabban Indiában Kalkutta körül tenyésztik. Sósavas sóját amoeba vérhas ellen, mint specifikus gyógyszert alkalmazzák. Nagyobb mennyiségben erős hánytatószer.

Eserin (Physostigmin) ($C_{15}H_{21}N_3O_2$). Az úgynevezett Kalabar babban fordul elő, amely a Physostigma venenosum magja. Ez a növény a trópikus Nyugat-Afrikában Palmas fok és Kamerun között nő. Salicylsavas sóját alkalmazzák a gyógyászatban. Igen elősegíti a mirigyek secretióját és a bél peristatikáját emeli; erős izzasztó. A szempupillát szükíti, tehát az atropin antagonistája. Epilepsiánál, tetanusnál, neuralgiáknál és a szemgyógyászatban használják.

Kurarin. A trópusi Strychnos-fajokban fordul elő és belőle készítik a dél-amerikai indiánusok a nyílmérget. Az állatokat a legrövidebb idő alatt megöli, sőt a legkisebb mennyiségben is általános bénulást idéz elő.

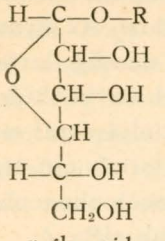
GLYCOSIDÁK.

A növényvilágban nagyon el vannak terjedve, aether szerkezetű vegyületek, amelyek monosékból, vagy biosékból és a legkülönbözőbb gyökökből állanak. A cukormentes gyököt *aglikon*nak nevezik.

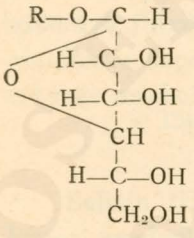
Előfordulnak a növény legkülönbözőbb részeiben, a gyökértől kezdve egészen a levelekig és sok közülök a növényekben lévő festékeket képezi. A cukrokhoz, különösen a glycoséhoz aetherszerűen kapcsolódhatnak a phenolok, alkoholok, savak; de flavon

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

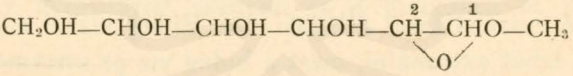
és anthrachinon vegyületek is. A gyökök α vagy β glycoséhoz kapcsolódhatnak és azért a glycosidákat α vagy β glycosidákra osztjuk. Az α glycosid tipusát itt mutatjuk be; jellemzőjük, hogy a sörerjesztőben előforduló *maltase* enzym alkotórészeire bontja.


α glycosid

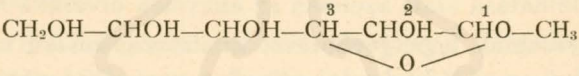
A β glycosid tipusban egy β glycose kapcsolódik R gyökhöz és jellemző reájuk, hogy az *emulsin* enzymcsoport alkotórészeire bontja, míg a *maltase* semmi hatással nincs reájuk. A maltase és az emulsin tehát a glycosidáknál mint csoport reagensek szerepelnek.


β glycosid

Az α és β szerkezetű glycosidákon kívül *E. Fischer* munkálatain alapján egy γ methylglycosidát is ismerünk. Ez akkor képződik, ha glycosét hideg methylalkoholos sósavval kezeljük. Ennél a γ methylglycosidánál a glycose O hidja, vagy az 1, 2 carbon atomok között (horizontálisan jelölve):



vagy az 1, 3 atomok között lép fel*):



Különben valószínű, hogy a γ glycosid nem egynemű vegyület, mert az igen gyenge kristályosodó képessége erre vall.

Az összes glycosidák híg savakkal főzve vizet vesznek fel és cukorra és a többi gyök componensekre bomlanak. A glycosidákat a növényben mindenhol az enzymek kísérik és ezért glycosidát tartalmazó növényrészek vizes állapotban könnyen bomlanak és a glycosid alkotórészeire bomlik szét. Az állatvilágban is vannak glycosidák, így a nucleinsavak, amelyek purin és pyrimidin glycosidák.

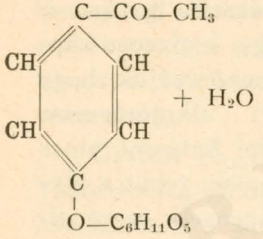
A glycosidákban lévő cukor componens glycosén kívül lehet fructose, pentose, methylpentose, di- és trisaccharidok.

Synthetikusan a glycosidák acetobromglycoséból állíthatók

*) A glycoséban — *Haworth* munkái alapján — az O-hid 1—5 carbon atomok között van.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

elő, ha azt phenollal, resorcinnal hozzuk össze, mikor HBr leválása mellett phenolresorcinglycosida keletkezik. Hogy a HBr símán váljon le, chinolint, ezüstoxydot, ezüstcarbonatot kevernek az acetobromglycoséhoz és a phenol resorcinhoz. Az ilymódon keletkezett glycosid még mindig tartalmaz 4 acetylgyököt, amelyeket enyhe hidrolyzissel távolítanak el. Ezen eljárással már sok mesterséges glycosidát állítottak elő, így pld. a *piceint*, amelyet p. oxyacetophenonból és acetobromglycoséból állítottak elő.



picein

Mesterségesen hydrochinonmethylaetherből és acetochlorglycoséból sikerült a methyl arbutin glycosidát előállítani:

$$\overset{1}{O}H—C_6H_4—O—\overset{4}{C}H_3 + C_6H_7(OCH_3CO)_4Cl = HCl +$$

hydrochinonmethyl aether — acetobromglycose

$$+ C_6H_7(OCH_3CO)_4—O—C_6H_4OCH_3$$

methylarbutin tetraacetat

A glycosidákat a növényi részekből alkohollal, vagy forró vízzel való extrahálással állítják elő. Hideg vízzel a glycosidát azért nem lehet extrahálni, mert a hideg víz az enzymeket is kioldja, amelyek az extractió alatt azután a glycosidákat bontják. A forró víz hatása alatt azonban az enzymek elvesztik hatásukat.

A glycosidák legnagyobbrészt kristályos, keserű ízű testek, vízben könnyen oldódnak, de aetherben nem; legnagyobb részük közömbös vegyület. Az állati organizmusra különleges hatással bírnak és legnagyobb részük mint gyógyszer szerepel. A glycosidák szerepe a növényben még nincs egészen tisztázva; valószínű, hogy az anyagcsere egyes terményei lekötésére szolgálnak akkor, mikor a növényben a nedvkeringés szünetel, hogy azután az anyagcsere megindulásánál enzymek által újból bontassanak és a cukor alkotórészeket a növekedésben lévő növényrészek felhasználhassák. A glycosidák szerepelhetnek azonkívül mint fertőtlenítőszerek is, mert a magban, ha a bacteriumok a tartalék tápanyagokat megtámadnák, enzymek által bomlanak és a felszabaduló fertőtlenítő componens a bacteriumok működését megállítja. A glycosidák a kérgekben a növényeken ejtett sebek fertőtlenítését végzik, a mérgesek és keserűek közülük pedig az alkaloidákhoz hasonlóan állatokkal szemben mint védőanyagok

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

szerepelnek. A glycosidák componensei még hormonok is lehetnek, amelyeknek az a tulajdonságuk, hogy a növény anyagcseréjét és növekedését élénkítik. Végül a glycosidák arra is szolgálnak, hogy könnyen oxydálható anyagok olyan alakba jőjjenek, amely alakban azután hosszú időn át változatlanok maradnak. A glycosidák lehetnek nitrogenmentesek, mint pld. salicin, arbutin, populin, coniferin, aesculin, fraxin; azután nitrogentartalmúak, mint az amygdalin, végül pedig S-t is tartalmazhatnak, mint a sinigrin.

A glycosidákhoz tartoznak még az anthocyanok (amelyeket másutt tárgyaltunk részletesen), ezek a virágok gyönyörű vörös-, kék-, ibolyaszínű festékeit alkotják; azután a digitális glycosidák, a saponinek és végül a tannin cserzőanyagok, amelyekről már máshol volt szó.

Nitrogenmentes glycosidák.

Salicin ($C_6H_{11}O_5—O—C_6H_4—CH_2OH$). Fehér kristályokat képez, amelyek forró alkoholban, vízben könnyen oldódnak. Ha a salicint híg savakkal főzzük, vagy *emulsin* hatásának tesszük ki, úgy az hydrolyzist szenved és *d* glycoséra és saligeninre bomlik:

$$\underset{\text{salicin}}{\overset{1}{C}H_2OH—C_6H_4—O—\overset{2}{C}_6H_{11}O_5} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + \underset{\text{saligenin}}{OH—C_6H_4—CH_2OH}$$

Előfordul különböző Salixok, Populusok kérgében és levelében, azután különösen a Spirea-fajok virágában. A Salix purpurea kérgének salicintartalma egészen 6%-ig felmegy. A kéregből a salicint úgy állítják elő, hogy azt kevés mésztejjel főzik és a szárazra párolt oldatból a salicint alkohollal kioldják.

A Salixok levelében egy különleges enzym, a *salicaze* foglaltatik, amely a salicint szintén hydrolyzálja. A salicintartalom a fűzek kérgében nagyon változik. Így a női faegyednél áprilisban háromszor annyi salicin van, mint a hím egyednél, de három hónap múlva az arány ennek épen a megfordítottja. A salicin biztosan mint tartalék tápanyag szerepel a kéregben és tavasszal az őt kísérő enzym által felbontatik, hogy a növény a cukrot felhasználhassa. A salicint valamikor csúzos és lázas megbetegedéseknél használták a ma használatos salicylsav és aspirin helyett. A salicinban lévő saligenin az, amelynek hatása miatt a salicint gyógyszerül használták.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Populin ($CH_2^1OH—C_6H_4—O^2—C_6H_{10}O_5—CO—C_6H_5$). Selyemfényű, édeskés kristályokat képez, amelyek forró alkoholban és vízben könnyen oldódnak, aetherben oldhatatlanok.

Előfordul a Populusok kérgében, leveleiben és rügyeiben. A Salix purpureában kíséri a salicint. Híg savakkal főzve *d* glycoséra, benzoesavra és saligeninre is bomlik:

$$C_{20}H_{22}O_8 + 2H_2O = C_6H_{12}O_6 + CH_2OH—C_6H_4—OH + C_6H_5COOH$$

A Populus moniliferában előforduló enzym a populint salicinra és benzoesavra bontja. Az emulsin nincs reá hatással, tehát α glycosid.

A populin conc. kénsavban biborvörös színreactiót ad.

Arbutin ($OH^1—C_6H_4—O^4—C_6H_{11}O_5$). Ez a glycosida az Arctostaphylos uva ursiban, a Vaccinium vitis idaeában és különböző Ericaceákban fordul elő. Az Arctostaphylos leveleiből úgy állítják elő, hogy a leveleket vízzel kifőzik és az oldatból a csersavakat Pb-acetattal csapadék alakjában leválasztják és a leszűrt oldatból a fölösleges Pb-t kénhydrogennel eltávolítják, mikor a visszamaradt folyadék közömbösítése és besűrítése után az arbutin bizonyos idő múlva színtelen, 164 C°-nál olvadó tűk alakjában kiválik. Híg savakkal főzve, azután a pókokban és cserebogarakban előforduló *arbutase* enzym hatása alatt hydrolyzist szenved és hydrochinonra és glycoséra bomlik:

$$\underset{\text{arbutin}}{OH—C_6H_4—O—C_6H_{11}O_5} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + \underset{\text{hydrochinon}}{C_6H_4(OH)_2}$$

Az arbutint rendesen a methylarbutin kíséri. A körtefélék levelei ősszel a földre hullván, nagyon hamar megfeketednek és pedig azért, mert a bennük lévő arbutint az enzymek hydrochinonra bontják, amely pedig oxydáló enzymek hatása alatt fekete festékké oxydálódik. A *methylarbutin* sok növénynél épen ilymódon bomlik, de oxydálva a leveleket aranysárgára festi.

Phloridzin ($OH—C_6H_4—CH_2—CH_2—CO—C_6H_2(OH)—O—C_6H_{11}O_5$). Fényes, tűalakú, kristályos test. Forró vízben és alkoholban könnyen, de aetherben nehezen oldódik.

A körte-, alma- és szilvafa gyökérkérgében fordul elő. Ha ezt a glycosidát híg savakkal hosszabb ideig főzzük, akkor *d* glycoséra, *p* oxyphenylpropionsavra és phloroglucinra bomlik:

$$OH—C_6H_4—CH_2—CH_2—CO—C_6H_2(OH)_2—O—C_6H_{11}O_5 + 2H_2O =$$
$$= \underset{\text{p. oxyphenylpropionsav}}{OH—C_6H_4—CH_2—CH_2—COOH} + C_6H_3(OH)_3 + C_6H_{12}O_6$$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A phloridzin bomlása azonban még olymódon is történhetik, hogy a glycose leválik és visszamarad a kapcsolt phloroglucin és *p* oxyphenylpropionsav, amely mint *phloretin* ismeretes, vagy pedig leválik a *p* oxyphenylpropionsav és visszamarad a glycose, amely phloroglucinnal kapcsolódik, képezvén egy phloroglucin glycosidát,

a phlorint $(\overset{1}{\overset{5}{O}}H)_2C_6H_3—\overset{3}{O}—C_6H_{11}O_5)$.

A phloridzin az előbb említett kérgek vízzel való főzésével állítható elő, mikor többszörös átkristályosításával fényes tűk alakjában nyerhető. Az emulsin hatástalan a phloridzinra. A phloretin és phlorin a vérbe initiálva, a vesére olyan a hatásuk, hogy az a szőlőcukrot átengedi és az a vizeletben lép fel. Ez annál érdekesebb, mert sem a phloroglucin, sem pedig a *p* oxyphenylpropionsav ezzel a tulajdonsággal nem bírnak.

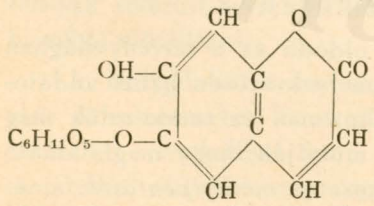
Coniferin $(C_6H_{11}O_5—\overset{4}{O}—C_6H_3<\overset{O—CH_3\ 3.}{CH=CH—CH_2OH\ 1.})$. Tűalakú kristályok, amelyek forró vízben és alkoholban könnyen oldódnak.

Ez a glycosida a fenyőfélék cambiumában, azután a spárgában, az elfásodott cukorrépában fordul elő. Bomlási termékeit már a vanilinnál tárgyaltuk. Előállítása úgy történik, hogy a fenyőfélékről a kéreg és a háncs lehántása után a cambiumréteget lekaparják és ezt a nyálkás tömeget kipréselvén, a kipréselt nedvet felfőzik, mire összefutnak a fehérjék és szűréssel eltávolíthatók. A leszűrt folyadékot sürítik, majd lehűtik, mikor a coniferin tűkben kikristályosodik.

A coniferin conc. kénsavval sötétibolya színreactiót ad, amely idővel vörösbe megy át. Phloroglucinnal és conc. sósavval vörös színreactiót ad. Óvatosan oxydálva

glycovanilint és **glycovanilinsavat** ad. Ez a két glycosida emulsin által szintén bomlik, épen úgy, mint a coniferin.

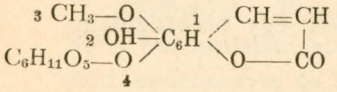
Aesculin. A vadgesztenye kérgében fordul elő. Vékony tűket képez, amelyek forró vízben könnyen oldódnak és az oldatuk gyönyörűen fluoreszkál. Kevés KOH a fluoreszkálást erősíti, míg a savak azt megsemmisítik. Híg savakkal főzve glycosét és aesculaetint ad, amely nem egyéb, mint 4, 5 dioxycumarin.



© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Az aesculin salétromsavval sárga oldatot ad, amely ammoniafeleslegben sötétvörösszínű lesz.

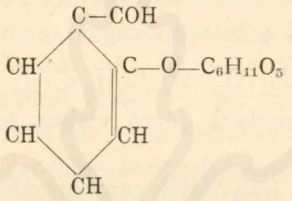
Fraxin. Ez a glycosida a Fraxinus excelsior és a vadgesztenye kérgében fordul elő. Híg savakkal főzve glycoséra és *fraxetinre* bomlik. A fraxetin nem egyéb, mint 4, 5, 6 trioxycumarinnak a monomethylaetherje. A fraxin vizes oldata szintén erősen fluoreszkál.



Ismertebb glycosidák még

a syringin $\left(1.\ CH_2OH—CH=CH—C_6H_2\begin{matrix}/(O—CH_3)_2\ 3,\ 5,\\ —O—C_6H_{11}O_5\ 4.\end{matrix}\right)$, amely a jázmin és Ligustrum kérgében fordul elő és

a spiraein, amely a Spiraea ulmariában található.



A Digitalis glycosidák.

A Digitalis purpurea termésében és leveleiben, azután több Digitalis-félékben a szívre ható glycosidák fordulnak elő.

Ezek közül csak

a *digitoxin* ($C_{44}H_{70}O_{14}$) jól ismert, amely savak hatása alatt *digitoxygeninre, digitoxose cukorra* és egy *olajos folyadékra* bomlik.

A többi digitalis glycosidák szerkezete, mint aminők a *digitonin, gitin, digitalin* és *digitalein,* még nincs eléggé tisztázva. A digitalis glycosidák erős szívmérgek és a szívtherapiának legfontosabb szerei.

A Saponin glycosidák.

A saponinek vízben könnyen oldódó és a növényvilágban igen elterjedt mérges glycosidák, amelyek erősen habzó oldatokat alkotnak. Nitrogent nem tartalmaznak és szerkezetük még nincs kiderítve. A vizsgálatok azt mutatják, hogy megtalálható bennük a *glycose, galactose, arabinose* és *methylpentosék,* amelyek leválása után egy oldhatatlan anyag, a *sapogenin* képződik. A vörös vértestecskéket fololdják és haemolyzist idéznek elő. A

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

cholesterin a saponineket leköti, miáltal elveszítik mérgező hatásukat.

Nitrogentartalmú glycosidák.

Amygdalin ($C_{20}H_{27}NO_{11} + 3H_2O$). Fehér kristályokat képez, amelyek három molekula vizet tartalmaznak. Forró vízben és alkoholban könnyen oldódik, de aetherben nem. Ha bomlik és a HCN felszabadul, akkor mérges. Jellemző reája, hogy az édes mandulában nem fordul elő.

$C_6H_5—CH(CN)—O—C_{12}H_{21}O_{10}$,

Előfordul a keserű mandulában és a cseresznye, barack, szilva magjában. Ha híg savakkal főzzük, vagy *emulsin* enzym hatásának tesszük ki, hydrolyzist szenved és két molekula glycoséra, egy molekula benzaldehydre és egy molekula HCN-re bomlik. Az emulsin kíséri az amygdalint és ezért nedves állapotban az összes amygdalin tartalmú növényrészek bomlanak és a keserű mandula olajszagot éreztetik, amely a felszabaduló HCN-től ered. Az amygdalin azonban erjesztőből előállított enzym hatása alatt szintén hydrolyzist szenved, csakhogy így egy molekula glycoséra és mandula nitril glycosidra bomlik:

$$C_6H_5—CH(CN)—O—C_6H_{11}O_5 + C_6H_{12}O_6$$

mandula nitrilglycosid

Ez a glycosid a növénylevelekben előforduló *prunaze* enzym hatása alatt HCN-re, *d* glycoséra és benzaldehydre bomlik. Ez az enzym azonban az amygdalint nem képes bontani. Ezek a tények azt mutatják, hogy az emulsin magában foglalja az *amygdalaze* enzymet, amely először az amygdalinból egy molekula glycosét választ le és mikor ez megtörtént, akkor kezd a *prunaze* működni. Az amygdalinban lévő disaccharid *Zemplén* és *Haworth* legújabb munkálatai alapján a *gentiobiose* és *Zemplén*-nek sikerült is synthetikus úton az amygdalin savat gentiobioséból előállítani.

Az amygdalint keserű mandulából állítjuk elő úgy, hogy először petrolaetherben kiextraháljuk belőle a zsírt és azután a zsírtalanított mandulából forró alkohollal kioldjuk az amygdalint. A lehűtött oldatból az amygdalin kikristályosodik.

Solanin ($C_{32}H_{51}O_{11}N$). A burgonya fiatal, chlorophyllmentes hajtásaiban, azután a Solanum nigrum és a Solanum dulca-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

maraban fordul elő. Nagyon mérges, keserű glycosida, amely vízben, alkoholban és aetherben nehezen oldódik.

Kén és nitrogentartalmú glycosidák.

Sinigrin ($C_{10}H_{16}NS_2O_9KH_2O$). Ez a glycosida a myrosinsav K-sója és a Brassica nigra magjában, azután számos keresztes és Leguminose magjában található meg. A myronsavas K, vagy sinigrin myrosin enzym hatása alatt mustárolajra, glycoséra és $KHSO_4$-re bomlik:

$$(OK)SO_2—O—\underset{\underset{N—CH_2—CH=CH_2}{\|}}{C}—S—C_6H_{11}O_5 \quad +$$

sinigrin

$$+ H_2O = \underset{\text{mustárolaj}}{C_3H_5—N=C=S} + KHSO_4 + C_6H_{12}O_6$$

A myrosin enzym számos Cruciferae virágában fordul elő.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

III. RÉSZ.

Ismeretlen összetételü vegyületek.

Ebben a csoportban tárgyaljuk az enzymeket (fermentumokat), vitaminokat (nutraminokat) és a hormonokat.

A FERMENTUMOK (ENZYMEK).

Ferment vagy enzym alatt értjük azokat az ismeretlen összetételű anyagokat, amelyek katalytikailag működnek és amelyeket az élősejtek hoznak létre, anélkül azonban, hogy hatásuk a sejt életprocessusával kapcsolatban lenne. Miután az enzymek katalyzátorok, elősegítik különböző reactiók reactiósebességét és azért az élősejtben és az élőállatok nedveiben igen nagy hatást idéznek elő. Túlnyomórészük kolloidális tulajdonságú, habár valószínű, hogy egyesek közülük teljesen tiszta állapotban nem kolloidok. *Willstätter* szerint, mindig egy kolloidális szerkezetű anyaghoz kapcsolódnak és nélküle nem is hatnak. *Fodor* egyes enzymeket, így a peptidasokat egyes proteinek kolloidchemiai alakjainak tartja. Chemiailag az enzymeket nem is tudják definiálni, mert a definitio csak az enzym hatását foglalja magában, anélkül, hogy tudnánk, hogy chemiai szerkezete milyen.*) A fermentumok hatásaikban rendkívül függnek külső tényezőktől, így a hőmérséklettől, savak, lúgok hatásától, azután alkohol, chloroform és más organikus vegyületektől; a nehéz fémek sói szintén igen erősen hatnak a fermentumok működésére.

Az összes enzymek thermolabilok és a legtöbbje 50—70 C° között már elveszíti hatását, míg az optimális hőmérséklet működésükre 35—50 C° között van.

Egyes *oxydase* enzymek rövid ideig 100 C°-t is kibírnak. Igen alacsony hőmérsékletek az enzymekre nem hatnak és a legtöbbje a folyékony levegő hőmérsékletét is kibírja. Savak és lúgok már gyengébb concentrationál is megakadályozzák az enzymek működését, míg igen híg savak az enzymek hatását elősegítik.

*) *Warburg* szerint a lélekzési fermentum chemialig közel áll a haematin vegyületekhez.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Hogy a külső tényezőkkel szemben az enzymek ilyen érzékenyek, az valószínűleg kolloid állapotukkal van szoros kapcsolatban és feltehető, hogy a kolloidálisan oldott fermentumok nagy felületétől függnek a katalytikai hatások.

Az enzymek az anorganikus katalyzátorokkal ellentétben kizárólagosan specifikus hatást idéznek elő és biologiai szempontból csak egyes vegyületekkel reagálnak, míg a többire semmiféle hatást nem gyakorolnak.

Igen érdekes az a tény, hogy a vegyület structurájában bekövetkezett legkisebb változás, sőt sterikus változás is előidézheti azt, hogy a ferment nem hat. Így a *d* glycose a zymase enzym által alkohollá erjed el, viszont az *l* glycose nem erjeszthető. *Emil Fischer* az enzymek hatását a lakat és a finoman kidolgozott kulccsal hasonlítja össze; a hatás csak ott következik be, ahol a kulcs pontosan a lakatba illik.

Vannak anyagok, amelyek egyes fermentumokkal szoros kapcsolatban vannak és az egyes fermentumok működését vagy elősegítik, vagy megakasztják. Ilyen anyagokat, ha az enzym működését elősegítik, *specifikus activatoroknak*, viszont ha a működést zavarják, *specifikus paralyzatoroknak* nevezték el.

Az ilyen specifikus activatorokat kinaséknak nevezik.

Így a pankreasmirigy egy zymogent (vagy protofermentet), nevezetesen a *trypsinogent* választja le, amely *genuin fehérjékkel* szemben hatástalan. Ha azonban ez a trypsinogen találkozik a bél falaiból kiválló enterokinaséval, akkor létrejön az activ trypsin, amely már a fehérjéket is bontja. A bélben keletkező enterokinase egy valódi cofermentum. Az erjesztősejtek fermentuma, a *zymase*, csak akkor erjeszti erősen a cukrot, ha egy cofermentum van jelen. Mert ha pld. az erjesztősejtekből kipréselt nedvet dialyzáljuk, a két anyag külön-külön nem képes erjeszteni a cukrot, csak a kettő együttvéve. Ez a coferment főzéssel szemben igen ellenálló és majdnem az összes állati szövetekben előfordul.

A paralyzátorok szerepe még kevésbé van tisztázva, mint a cofermentek szerepe. Lehet, hogy a paralyzátorok (az immunitástan felfogásai szerint) valóságos antifermentumok, amelyek az enzymeket lekötik úgy, hogy ezek hatni nem tudnak.

Így pld. a *cholesterin* a *lypasék* működését, a *szén* a *lábfermentét*, míg a *kolloidális* $Fe(OH)_3$ a *pepsin* működését akadályozza.

ferrihydroxid
$Fe(OH)_3$

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A fermentek felosztása. Két nagy csoportra osztjuk őket. Az első csoport működése abból áll, hogy egyszerű hydrolytikus bomlásokat idéznek elő ahhoz hasonló módon, ahogy azt alkaliák és savak végzik. Ennek a bomlásnak legegyszerűbb chemiája az ester hydrolyzis:

$$CH_3CO—O—C_2H_5 + H_2O = CH_3COOH + C_2H_5OH$$

Ez az enzymcsoport foglalja magában a *hydrolasokat*. A második enzymcsoport a *desmolasok*, amelyek a carbon atomláncokat bontják fel és amelyek határozott *sejtenzymek*. Ezek az anyagcserében játszanak nagy szerepet, de a tápanyagok emésztésénél nem működnek közre.

A hydrolasokat felosztjuk *esterasékra, carbohydrasékra, amidasékra, proteasékra* és *trombasékra*. A desmolasék közül felemlítjük a *zymasékat, phenolasékat* és a *katalasékat*.

Az enzymeket különböző eljárásokkal nyerik. Így a szerveket összetörik és erős glycerin oldattal macerálják, miközben az enzymek a glycerinben feloldódnak. A glycerin oldatban az enzymek sokkal tartósabbak, mint vizes oldatban. A glycerin oldatból a fermentumot filtrálják (Pukall-szűrő), vagy pedig dyalyzis segítségével választják el a glycerintől. A fermenteket oldataikból alkohollal csapják ki, vagy pedig ammonsulfattal, vagy zinksulfattal kisózzák. Tudományos célokra tiszta enzymek előállítására *Willstätter* egy új methodust dolgozott ki, mikor nagy felületű anyagokkal absorbeáltatja az enzymeket. Ez az *adsorptiós-* és *elutiós módszer*.

A fermentek az állat- és növényvilágban igen elterjedtek. Így a bacteriumokban proteolytikus és diastatikus fermentek találhatók. Az algákban és zúzmókban lypasék, carbohydrasék, glycosidasék, proteasék fordulnak elő. Vertebratáknál, a gyomorban, a vérben, a bélben a legkülönbözőbb enzymek működnek. A magasabb rendű növényeknél az enzymek elterjedése szintén igen nagy. Különösen a növényi szövetekben fordulnak elő β glycosidasék, hemicellulasék, lichenasék és az urease. A magvakban a fermentumok latens állapotban vannak és csak mikor a mag csirázni kezd, akkor kezdenek működni. A magvakban proteasék, lypasék, amylasék, hemicellulasék, maltasék fordulnak elő.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A hydrolasék.

Esterasék.

Az esterasék között igen fontos fermentumok a különböző lypasék, amelyek a zsírokat képesek hydrolyzálni.

A lypasék előfordulnak a gyomorban, a bélben, a pankreas nedvében és kisebb mennyiségben a vérben. Hatásuk abban mutatkozik, hogy a zsírokat bontják és azért az emésztésnél igen nagy a szerepük. Az állati lypase vízben feloldódik és a phosphatok és epesavak hatása alatt activáltatik; ezáltal meg is van magyarázva az epe nedvének szerepe a zsírok elemésztésénél. Azonban az epesavak sem mint emulgens, sem mint coferment nem működnek, hanem az epe nedve a fehérjékkel csapadékot képez, amely adsorbeálja a fermentet és a substratumot, miáltal ezek egymásra hatást gyakorolnak. A lypasék igen érzékenyek chemiai reagentiákkal, elsősorban oxydáló szerekkel szemben.

A pankreas lypase az összesek között a legismertebb és a pankreas váladékában fordul elő és úgy a neutrális zsírokat, mint az alacsonyabb estereket bontja.

A gyomor lypase csak emulsióban lévő zsírokra van hatással.

Az állati lypasék a neutrális zsírokra lassabban hatnak, mint a növényi lypasék. Az állati lypasékhoz közell áll

a lecithase, amely a lecitint bontja.

A növényi lypasék, a phytolypasék elő pillanatra jelentősen különböznek az állati lypaséktól. A legismertebb közöttük

a ricinusmag lypaséja, amelynek optimuma 5 p_H-nál van és amelyre az állati lypasék activátorai nem hatnak. Oldhatatlan valamennyi oldószerben, sőt a magvak olajában sem oldódik, csak emulsiót képez. Neutrális közegben nem működik. Valószínű, hogy a ricinusmagban a cytoplasmában egy protein complexhez kapcsolódik, amely vagy a fermenthez adsorptiv van kötve, vagy pedig magához a fermentmolekulához tartozik. A fermentet a vele kapcsolt fehérje ezáltal oldhatatlanná teszi, miáltal a ricinus lypase semmiféle oldószerben nem oldódik.

A többi esterase között felemlítjük a *tannasét, chlorophilasét* és a *phosphatasét.*

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A tannase penészgombákban fordul elő és a tannint alkotórészeire bontja. Optimális hatása 33 C°-nál van.

A chlorophylase mindenütt kíséri a chlorophyllt és alkoholos oldatban a chlorophyllból leválasztja a phytolt, helyette azonban a chlorophyllba bevezeti az aethylgyököt. Optimális hőmérséklete 25 C°.

A phosphatasék a phosphorsav organikus esterjeire hatnak.

A carbohydrasék.

Ezek a fermentumok az összetett cukrokat támadják meg és belőlük egyszerűbb cukrokat képeznek. Ezek a *keményítőt*, az *inulint*, a *cellulosét* stb., azután a *di-* és *trisaccharidokat* bontják cukor alkatrészekre. Itt felemlítjük a saccharasét, a maltasét, a cellobiasét, az emulsint, a lactasét, az amylasét, az inulasét, a cellulasét, a hemicellulasét és a lichenasét.

A saccharase (invertase). Ez a fermentum egy *fructosidase*, amely majd az összes erjesztősejtekben előfordul. A sejtben ez az enzym igen erősen van kötve és vizes kivonatba csak igen kevés megy át belőle. Ha a sejteket azonban üvegporral összetörjük, akkor a fermentum víz által kioldható. Legjobban működik 3·5—5·5 p_H között. A saccharase a nádcukrot hydrolyzálja glycoséra és fructoséra, de a raffinosét is bontja. A saccharase az erjesztősejteken kívül előfordul penészgombákban (Aspergillus-félék), azonban a Polyporusok és a Mucor-félék nem tartalmazzák. A magasabb növények is tartalmaznak saccharasét.

A maltase. Ez az enzym mindenhol kíséri a maltosét és egy *α glycosidase*, amennyiben az α glycosidákat bontja alkatrészeire. Szintén a sörerjesztőből állítják elő és pedig szárított erjesztőből. Optimális hatása 40 C°-nál van; 55 C°-nál már elveszíti hatását. A sörerjesztő maltase optimális p_H értéke 6·75—7·25 között van, 4·5 p_H-nál már nem működik. A maltase a maltosét két molekula glycoséra bontja.

A maltase a növényvilágban a diastasét kíséri, azonban hiányzik a tejcukrot erjesztő erjesztősejtekben. Az állatoknál különösen a bélben fordul elő.

A cellobiase. Ez a fermentum β glycosidase és a cellobiose cukrot két molekula glycoséra bontja. Hiányzik az összes valódi erjesztőkben, de az Aspergillus-, Mucor-fajokban megtalálható.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Az összes magvakban előfordul, így az árpában is. A Vertebratáknál hiányzik. Optimális hőmérséklete 46 C°; optimális p_H értéke 5·2. Hatását 75 C°-nál már elveszíti.

Az emulsin. Ma tudjuk, hogy egy külön emulsin enzym nem létezik és a régebbi irodalomban használt emulsin nem volt más, mint egy keverék, amely különböző enzymekből állott. Az emulsint régebben abból ítélték meg, hogy az amygdalin glycosidát alkatrészeire bontotta. Ma tudjuk, hogy az amygdalint az emulsinkeverék három enzymje bontja.

Először az amygdalin disaccharidját, a gentiobiosét, az *amygdalase* két molekula glycoséra bontja. Azután egy β *phenolglycosidase* leválasztja a *d* benzaldehydcyanhydrint, míg végre a *d oxynitrilase* a benzaldehydból felszabadítja a cyanhydrogent. E három főfermentumon kívül az emulsin tartalmaz még *lactasét, galactoraffinasét* és *cellobiasét,* azután még más ismeretlen fermentumokat.

Az emulsin enzymkeverék a növény összes szöveteiben — kivéve a mag héjja szöveteit — kimutatható. A benne lévő β phenolglycosidase *prunase* név alatt ismeretes. Az emulsint zsírtalanított mandulából nyerik könnyű ammoniás elutio által, mikor az egész fermentum oldatba jön. Az emulsin optimális hatása az amygdalinra 56—58 C° között van, míg a p_H értéke 6·0, viszont a phenolglycosidaséé 4·4.

A lactase. Ez a fermentum β galactosidase és a tejcukrot *d* glycoséra és *d* galactoséra bontja. A lactase a tejcukor erjesztőkben és a kefir szemecskékben fordul elő. Megtalálható továbbá a *Penicillium glaucum*-ban, az *Aspergillus oryzae*-ben, de hiányzik az *Aspergillus nigerből.* Fiatal állatok belében is előfordul.

Az amylasék (diastase). Az amylasék a legelterjedtebb fermentumok közé tartoznak és majdnem minden növényi sejtben előfordulnak. A legjobban vizsgált amylasék a *csirázó magvak amylaséja (diastase)* és azután a *pankreas* és a *nyálmirigyek amylaséja.*

Az amylasék a keményítőből *maltosét* képeznek. Hogy a csirázó árpából nyert amylaséban (diastase) hány enzym van, azt nem tudjuk, de valószínű, hogy benne egy β *enzym* a főszerepet játsza, míg az állati amylasék α *enzymek.* A csirázó árpából az amylasét úgy állíthatjuk elő, ha azt 20% alkohollal

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

extraháljuk és absolut alkohollal az amylasét kicsapjuk. Az árpa amylaséja optimálisan 20—30 C° között és 4·6—5·2 p_H mellett hat. 56 C°-nál az árpaamylase már elveszíti hatását.

Az állati amylasék nem protein szerkezetüek és a növényi amylaséktól abban különböznek, hogy sokkal érzékenyebbek a hőmérséklettel szemben. Optimális p_H értékük 6·8 körül van.

Az állati amylasék a nyálban, a pancreasban, a bélben, a májban és a vérben fordulnak elő.

Az ember és a majom igen sok *nyál amylasét* termel. A *máj amylase* a glycogent szőlőcukorra bontja, azonban hatása igen gyenge. A *pankreas amylase* hatásában sokkal erősebb. A *véramylase* a vérszérumban található és valószínűleg a pankreas mirigyből, vagy más szervekből eredhet.

Az inulase. Megtalálható a Helianthus tuberosusban, azután a Penicillium glaucumban és az Aspergillus nigerben. Az inulint bontja, miközben fructose képződik, azonban közbeeső termékeken, úgynevezett *inulideken* keresztül. Az állati inulasék különböző csigák emésztőnedvében találhatók. Az inulase hőmérsékleti optimuma 55 C°, p_H optimuma 3·8 körül van.

A cellulase. Ez az enzym cellulose erjesztő bacteriumokban *(thermophyl bacteriumok)*, azután a *Merulius lacrymans*-ban fordul elő. Magasabbrendű állatoknál kimutatni még nem sikerült. A cellulase a cellulosét bontja.

A hemicellulasék. Ezek a fermentumok a növényben a hemicellulosékat bontják cukorcomponenseikre és különösen a magvakban fordulnak elő.

A lichenase. A lichenin polysaccharidot bontja és belőle cellobiosét képez. A lichenase a Taka diastaséban, a csirázó árpában, azután a Helix pomatia nevű csigában lett kimutatva. p_H optimuma 5·28 körül van. A lichenase thermolabil, mert hatása már 40 C°-nál gyengül, míg 60 C°-nál elpusztul.

Amidasék.

Az amidasék olyan fermentumok, amelyek a carbon és a nitrogen atomok között meglévő kapcsolást felbontják. Közöttük felemlítjük az *asparaginasét* és az *ureasét.*

Az asparaginase a növényvilágban, erjesztősejtekben, penészekben fordul elő. Hiányzik a halaknál, Amphibiáknál és Reptiliáknál. Az asparagint bontja.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Az urease. Igen jellegzetes enzym, amely a carbamidot CO_2-re és ammoniára bontja. Előfordul magvakban: sojabab, akácmag, azután a többi Leguminosék magvaiban. Megtalálható továbbá penészgombákban, az *Aspergillusban*, a *Penicilliumban* és igen sok bacteriumban. Sojababból állítható elő. A soja ureasénak optimális hőmérséklete 55 C° körül, p_H optimuma 7·3—7·5 között van. Az urease hatása csak a carbamidra szorítkozik, mert sem amidokat, sem purinokat, sem húgysavat nem támad meg.

Proteasok.

A proteasokhoz tartoznak azok a fermentumok, amelyek a fehérjéket hydrolyzálják és végeredményben belőlük aminosavakat képeznek. Közöttük a tulajdonképeni proteasok a fehérjékből polypeptideket képeznek, míg a peptidase enzymek a polypeptidekből aminosavakat alkotnak.

A tulajdonképeni proteasok közé tartoznak a *tryptasék* és a *pepsin.*

A tryptasék a fehérjékből albumosékat és peptonokat képeznek, amelyeket tulajdonképen polypeptidszerű vegyületkeverékeknek tekintenek. A legfontosabb tryptase a pankreas tryptase, amelyet előbb trypsinnek neveztek.

A régebbi trypsin különböző fermentumok keverékéből áll, amelyek közül az egyik csoport a fehérjékből egyszerűbb, de még mindig igen komplikált vegyületeket képez, míg a másik csoport az aminosavakra való felbomlást idézi elő.

A tryptasét a pankreas kivonatból készítik. Optimális hőmérséklete 60 C° körül, optimális p_H-ja a fehérjék túlnyomó részénél 8·2—9·2 között van.

A tryptase nincs kész állapotban, hanem a pancreas mirigy először a *trypsinogent* választja le és belőle csak akkor lesz tryptase, ha a vékony bél által kiválasztott *enterokinaséval* kerül össze.

A pepsinasék jellegzetes képviselője a gyomornedv pepsinje, amelynek optimális p_H-ja 1·6—1·8 körül van, vagyis elég magas acidítást követel, hogy optimális hatását elérje. A pepsin 65 C°-nál elveszíti hatékonyságát. A pepsin az összes genuin fehérjéket támadja, így a caseint, globint, collagent, glutint, chondrogent, chondrint; viszont az ovomucoidot, a mucint, a protaminokat, úgyszintén a polypeptideket nem támadja meg.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Hatása egész más, mint a tryptaséké. Alkalikus oldatban a pepsin igen gyorsan elpusztul.

A pepsinhez igen közel áll a *lábferment*, vagy a *chymase oltóenzym*, amelyről még nem tudjuk, hogy valóban mint külön fermentum létezik-e.

A chymase a tejet alvasztja meg és hatása nem más, mint hogy caseinogenből caseint alakít. A sajtnak a kiválása a tejből egy másodlagos jelenség, amely a ferment hatásával nincs semmiféle kapcsolatban, hanem azon alapszik, hogy a casein *complex mészvegyület* alakjában kicsapódik. A borjúgyomor lábfermentuma a pepsintől egész függetlenül működő enzym, amely gyenge, savanyú reactiónál működik. A chymase legjobban hat 45 C°-nál, optimális p_H-ja 5.

A peptidasok (ereptasok). Ezek az enzymek polypeptidekből aminosavakat képeznek. Ilyen peptidase

az erepsin, amely a pankreas nedvben és a bélben fordul elő, ahol *Lieberkühn*-mirigyek választják le. Az erepsin a bél emésztésénél igen nagy szerepet játszik.

A proteasokhoz tartoznak a növényi proteasok is, közöttük legismertebb

a papain, amely a Carica papaya gyümölcsében és tejnedvében fordul elő. azután

a bromelin, amely az ananász gyümölcsében található meg. A papain a fehérjék közül sokat bont, de a peptonokat nem támadja. Ha azonban HCN-el activáljuk és belőle papaincyanhydrin keletkezik, úgy az bontja a peptonokat, azonban a synthetikus polypeptidekre nincs hatással. A bromelin activálás nélkül is gyengén bontja a peptonokat. A papainra részben hasonlítanak a *rovarevő növények enzymjei*, amennyiben peptidase hatásuk majdnem egészen hiányzik.

Növényi proteasok a csirázó magvakban is előfordulnak és közöttük vannak *ereptasok* és *pepsinasok*.

Az erjesztősejtekben szintén vannak proteasok és közöttük *peptidasok, pepsinasok, tryptasok* szerepelnek.

Thrombase.

A thrombase (fibrinferment) idézi elő a vér megalvását. A ferment a prothrombinból képződik azáltal, hogy *kinaséval* és mészsókkal kerül össze. A fermentről még igen keveset tudunk

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

és legújabban még azzal sincsenek tisztában, hogy a vérplazma fibrinogenjére előidézett hatás, amely megelőzi a vér megalvását, egyáltalán ferment jelenség-e, vagy pedig kizárólag kolloidchemiai tünet?

A desmolasok.

A desmolasok egész más működést fejtenek ki, mint a hydrolytikus enzymek; ezek olyan processusokat siettetnek, amelyekben fontos carbon atomkapcsolások mennek széjjel, miközben nagymennyiségű szabad energia képződik. Ezek a desmolasok a tulajdonképeni anyagcsere fermentumok és ők segítik elő azokat a jelenségeket, amelyekkel a sejt a kapott tápanyagok chemiai energiáját használja ki és azt más energiaformába és pedig elsősorban hő-, azután mechanikai energiába alakítja át. Ezek a fermentumok az egész anaerob és oxybiontikus anyagcserében szerepelnek. Közöttük ezen munka keretében a *zymase* enzym csoportot, a *phenolasokat* és a *katalasokat* fogjuk tárgyalni.

A zymase ferment csoport.

A zymase ferment csoport fermentumai az erjedésre alkalmas hexosékat bontják. A hexosékat bontó fermentumok complexuma *zymase* név alatt lett összefoglalva, megjegyzendő azonban, hogy a zymase csak a praeparatumot, nem pedig az egyes fermentumokat jelenti.

A zymase. A legismertebb zymase praeparatum a *sörerjesztő zymaséja*, amelyet *Buchner* úgy állított elő, hogy az erjesztősejteket kovaföldde szétroncsolta és azután 400—500 athmosphaera nyomás mellett kipréselte. A zymase maceratióval is előállítható, amennyiben a jól kimosott erjesztőt hét napig 25—30 C°-nál szárítják, azután háromszoros vízmennyiséggel jól összekeverik és két órán keresztül 35 C°-nál autolyzisnek vetik alá és végül leszűrik.

A zymase a *d* glycoséra legjobban hat 28—30 C°-nál, 40—50 C°-nál már elveszíti hatását. A zymase a p_H értékekre nem nagyon érzékeny, optimális hatása 3—7·5 p_H között változik.

A zymaséra igen sok chemiai factor van hatással, azonban a legnagyobb hatást a zymase coenzymje gyakorolja. Ha tudniillik az erjesztősejtekből kipréselt nedvet felfőzzük, úgy ez a glycoséra hatással nincs, ha azonban ezt a felfőzött sejtkivona-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: ÉGF/68-1/2020.

tot frissen kisajtolt erjesztősejtnedvvel hozzuk össze, akkor a friss sejtnedvnek cukorbontó hatása ötszörösre emelkedik. A felfőzött sejtnedvben tehát egy cofermentum van, amely a friss zymasét erősen activálja. Ennek a cofermentnek a hatása valószínűleg az erjedési jelenségnek első stádiumában fontos és a phosphat kötésnél valamilyen módon szerepel. A zymase enzym csoportban megtalálhatók mindenekelőtt azok az enzymek, amelyek az erjesztő hexoséból először két C_3-t tartalmazó vegyületet és pedig *glycerinaldehydet*, vagy *methylglyoxalt* alkotnak. Ezekről még alig tudunk valamit.

Nemkülönben a zymasében kell lenniök azon fermentumoknak is, amelyek képezik és bontják a cukorphosphatokat. Ezek **a hexosephosphatasék**, amelyekre úgy lettek figyelmesek, hogy kitünt a phosphatoknak az erjedést elősegítő tulajdonsága. Hogy azonban a hexosephosphatoknak tulajdonképen milyen a szerepük, az még nincs tisztázva.

Megtalálhatók továbbá a zymase csoportban az úgynevezett **aldehydrasok,** amelyek az anaerob és aerob cukorbomlásnak legfontosabb fermentumai. Ezek az aldehydrasok akkor kezdenek működni az erjedésnél, ha a cukorból már methylglyoxal és acetaldehyd képződött.

Az aldehydrase legjobban működik 60 C°-nál, de 100 C°-nál már elveszíti hatását. Az aldehydrasok a májban, a lépben és a tüdőben fordulnak elő.

A zymase fermentumai között

a keton-aldehyd mutase is megtalálható. Ez az enzym vízben oldódik és hatása abban mutatkozik, hogy methylglyoxalt quantitativ tejsavvá alakítják át:

$$CH_3—CO—COH + H_2O = CH_3CHOH—COOH$$

egyenlet szerint. 60 C°-nál már elveszíti hatását.

Ez a fermentum a *Coli* bacillusban, a borsó magjában, a májban és a melegvérűek izomzatában fordul elő. A zymasében az említett fermentumokon kívül előfordulnak még *alkoholdehydrasok, carboxylasok* és *carboligasok.*

Az alkoholdehydrasok a bacteriumokban és az állatok szöveteiben fordulnak elő. Ezek az enzymek aethylalkoholból, azután propyl-, methylalkoholból, és glycolból oxygen segítségével aldehydet képeznek. Optimális hatásuk 55 C°-nál és gyenge alkálikus reactiónál van.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A carboxylase az az enzym, amely a cukor alkoholos erjedésénél a keletkezett pyroszőlősavat acetaldehydre és CO_2-re bontja:

$$CH_3—CO—COOH = CO_2 + CH_3—C\overset{H}{=}O$$

egyenlet szerint. Hatása igen gyors és explosioszerűen bontja a pyroszőlősavat. Optimális p_H értéke 5—6 között van. 10 C°-nál kisebb hőmérsékletnél úgyszintén 70 C°nál már nem működik. Az összes erjesztőkben, penészekben és magasabb növényekben előfordul.

A carbolygase. Ez a fermentum az összes erjesztősejtekben előfordul és *Neuberg* szerint a carbon atomokat kapcsolja egymáshoz. Így, ha pyroszőlősavat carboxylaséval bontjuk acetaldehydre, akkor az in statu nascendi acetaldehyd a carbolygase hatása alatt benzaldehyddel egyesül:

$$C_6H_5—COH + CH_3—COH = C_6H_5—CHOH—CO—CH_3$$

egyenlet szerint, mikor phenylacetyl carbinol képződik.

A phenolasok.

A phenolasok olyan fermentumok, amelyek phenolos vegyületeket dehydrálnak. Ezek az enzymek legkönnyebben a pyrocatechin és hydrochinon leszármazottait támadják meg. Legjobban a pyrogallol oxydatióját vizsgálták meg, mikor egy phenolase enzym hatása alatt először *o* chinon, azután purpurogallin képződött. A phenolasok chemiai tulajdonsága még ismeretlen, de tudjuk, hogy az enzymek vasmentesek. A phenolasok optimális hőmérséklete 35—40 C° között van.

A phenolasok különösen a virágokban működnek és a virágok sárga-, vörös-, kék-, ibolyaszínű festékei úgy jönnek létre, hogy a flavonol csoport chromogenje phenolasok hatása alatt oxydálódik.

A katalasok.

Ezek olyan fermentumok, amelyek a H_2O_2-t oxygenre és vízre bontják és így a szervezetben ezek a fermentumok valószínűleg úgy működnek, hogy a szervezetben előforduló peroxydokat, amelyek a sejt anyagcseréjében közreműködnek, szétbontják.

A katalasok chemiai tulajdonságairól még semmit sem tudunk, de egy bizonyos, hogy csak a H_2O_2-re hatnak.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A katalasok már 0 C°-nál működnek, hatásuk 10—30 C° között állandó, míg 60—65 C° között bomlanak. Optimális p_H-juk 7 körül van.

A katalasok a növény- és állatvilágban igen elterjedtek és mondhatjuk, hogy nincs egy lélekző sejt sem, amely nem volna képes arra, hogy H_2O_2-t ne bontson. Különösen sok a katalase a májban. A magvakban a katalasok legnagyobb mennyiségben az embryoban fordulnak elő, amely majdnem harmincszor több katalást tartalmaz, mint az endosperm.

A VITAMINOK.

A vitaminok a mai szerves chemiának talán a legérdekesebb vegyületei, amelyek összetételéről még úgyszólván semmit sem tudunk dacára annak, hogy élettani szempontból igen fontos a szerepük. Még vagy 15 évvel ezelőtt azt hitték, hogy a szerves tápanyagok, mint fehérje, cukrok, zsírok az anorganikus sókkal és vízzel együtt teljesen elegendők ahhoz, hogy az emberi és állati szervezet normálisan kifejlődjön, míg az újabb kísérletek ki nem mutatták azt, hogy ha csak ezekkel a tiszta tápanyagokkal táplálkozunk, vagy tápláljuk az állatokat, akkor kóros tünetek lépnek fel, míg végül bekövetkezik az elpusztulás. Kitűnt tudniillik, hogy a tiszta tápanyagokon kívül az emberi és állati szervezet még más ismeretlen anyagokat is követel, amelyek a növény- és állatvilágból kerülnek a szervezetbe és amelyek összetételéről semmit sem tudunk, csak azt, hogy jelenlétükkel súlyos betegségek kitörését akadályozzák meg. Ezeket az ismeretlen anyagokat accessorikus (járulékos) tápanyagoknak, vagy vitaminoknak, míg a hiányuk folytán keletkezett betegségeket avitaminoséknak nevezték el. Ezek a vitaminok állítólag csak a növényekben fordulnak elő, ami azonban nem biztos, mert állati testeknek ultraviolett sugarakkal való kezelése után ugyancsak erős vitamin hatások mutatkoznak.

Felfedezésük *Schaumann* és *Stepp* működésével kezdődik 1908-ban. Újabban a nevesebb kutatóknak egész sora foglalkozik ezzel a rendkívül fontos élettani problémával. Így többek között: *Funk, Röhmann, Osborne, Abderhalden, Hopkins, Seenbock*, stb.

Physiologiai szerepük legjobban az enzymekével hasonlítható össze s úgy látszik, ezek is a biologiai katalyzátorok cso-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

portjához tartoznak. Közös sajátságuk, hogy magasabb hőmérsékletekkel szemben rendkívül érzékenyek; ha hosszabb ideig vannak ezek hatásának kitéve, hatásuk meggyengül, vagy egészen tönkremennek.

Hasonlóképen nagyon érzékenyek oxydatiós szerek és higított alkáliákkal szemben.

Az újabb vizsgálatok azt mutatják, hogy valószínűleg az eddig *A*, *B*, *C*, *D* és *E* vitamin néven ismert vegyületek tulajdonképen nem egységes anyagok, hanem több componensből vannak összetéve. Éppen ezért a következőkben mi is ezekről mint vitamincsoportokról fogunk szólani.

A tudomány mai álláspontja szerint a két zsírban oldódó *A* és *B* vitamint (antixerophtalmikus és antirachitikus vitamint), továbbá a vízben oldódó *B* vitamint (antineuritikus vitamint), a vízben oldódó *C* vitamint (antiskorbutos vitamint) és végül a szaporodási *E* vitamint, vagy vitamincsoportot különböztetjük meg.

Az *A* vitamin (antixerophtalmikus vitamin).

Az *A* vitamin a tejben, a tejfölben, a nyári vajban, a tojássárga zsírjában, a marhafaggyúban fordul elő nagyobb mennyiségben, de a legtöbb a csukamájolajban található meg belőle, amely a Gadus morrhua májából készül. A disznózsírban igen kevés a vitamin. Ma be van bizonyítva, hogy az *A* vitamin nem az állati szervezetben keletkezik, hanem a növényvilágból kerül csak az állati szervezetbe. A csukamájolajban azért van olyan sok *A* vitamin, mert a Gadus morrhua egy kis tengeri rákkal, az viszont elsősorban a *Nitzschia closterium* nevű kovaalgával táplálkozik, amely igen sok *A* vitamint tartalmaz. Így kerül az *A* vitamin a Gadus morrhua májába és onnan a csukamájolajba.

A növényvilágban az *A vitamin* igen el van terjedve, így igen sok van belőle a rozs, zab, árpa, búza, kukorica magjainak csírájában, a sójababban, azonban ezekben a magvakban a vitamin valami idegen anyaghoz kapcsolódik és miután a magvakból nyert zsírokba és olajokba nem megy át, s így *A* vitaminban ezek voltaképen igen szegények. Majdnem *A* vitaminmentes a mandula-, oliva-, cocusdió-, gyapotmagolaj.

A legtöbb *A* vitamin a zöld növényi részekben található, különösen a spenótban (Spinacia oleracea), a zöld salátában

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

(Lactuca sativa), a kelfélékben (Brassica oleracea), a különböző lóherékben (Trifolium spec.) van igen sok *A* vitamin. A növényi gyökerekben, gumókban kevés van. Így a vörösrépában (Daucus carota), a tarlórépában (Beta Rapa f. esculenta), a cukorrépában (Beta vulgaris Rapa f. altissima) alig van, ezzel szemben a sárgaburgonyában sok van belőle.

A gyümölcsökben alig van *A* vitamin, kivéve a paradicsomot (Solanum lycopersicum), amelyben igen sok *A* vitamin van.

Az *A* vitamin külső behatásokkal szemben nem is olyan érzékeny, sőt még a vajban 120 C°-ra is felmelegíthető, anélkül, hogy hatását elveszítené, ha azonban levegőt fujatunk a vajon keresztül, az *A* vitamin elveszíti hatását. Úgylátszik oxydáló szerekkel szemben igen érzékeny.

Drumond és *Rosenheim* szerint az $AsCl_3$ igen érzékeny reagens az *A* vitaminra, amennyiben 1 cm^3 $AsCl_3$ egy csöpp *A* vitamintartalmú olajjal sötétkék színreactiót ad, amely egynéhány pillanat után biborvörösbe megy át, hogy azután körülbelül öt perc múlva elhalványodjék.

A csukamájolajból *Takahashi* igen tiszta *A* vitamint állított elő és azt *biosterinnek* nevezte el. Ez a biosterin úgylátszik a cholesterinhez közel áll és benne egy primaer, vagy secundaer és egy tertier alkoholcsoport mutatható ki.

Az *A* vitamin hiánya két szembetegséget: a *xerophtalmiát* és *keratomalaciát* idézi elő, azután testsúlycsökkenés következik, továbbá a növekedés is megszűnik.

Az antirachitikus *D* vitamin.

A *D* vitamin igen nagy mennyiségben a Gadus morrhua és más különböző halakból nyert csukamájolajban, azután a tojássárgájában fordul elő, míg a vajban alig van belőle valami. A növényi olajokból és zsírokból hiányzik; úgyszintén hiányzik a gabonaneműek magvaiból. Egyesek szerint a zöld levelekben sok van belőle, viszont *Schipley Kinney* szerint se a spenótban, se a kelben, se a paradicsomban *D* vitamin nem mutatható ki.

Újabb vizsgálatok, de különösen *Windaus* nagyszerű munkálatai bebizonyították azt, hogy az állati szervezetben a *cholesterint* kis mennyiségben egy úgynevezett *provitamin* kíséri, amely ultraviolett sugarak hatása alatt *D* vitamintulajdonságokat vesz fel. Ezt az anyagot az anyarozsból és az erjesztősejtek-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

ből elő is állították és *ergosterinnek* nevezték el. Az ergosterin összetétele ($C_{27}H_{42}O$) és benne három kettősen kapcsolt carbon atompár fordul elő. Az ergosterin ultraviolett sugarak hatása alatt igen erős *D* vitamintulajdonságúvá lett és a milligramm ezredrésze elég volt belőle ahhoz, hogy rachitisben szenvedő patkányok három hét alatt felgyógyuljanak.

A *D* vitamin a vér phosphattartalmát szabályozza és rachitisnél a vérben a phosphattartalom nagyon hamar a normálisra, sőt még föléje is emelkedik. *D* vitamin hiánya esetén a jellegzetes rachitis alakul ki, mert a növekedő csontokban a normális mészlerakodás meg van zavarva. A normális csontképződés akkor jönne létre, ha a *Ca* és a *phosphorsav* körülbelül egyenlő mennyiségben áll rendelkezésre, mikor kevés *D* vitamin jelenlétében normális csontképződés következik be. Ha azonban vagy a Ca, vagy a phosphorsav túlsúlyban van, akkor kevés *D* vitamin esetén különleges csontváltozások, a rachitis következik be. Ezt sok *D* vitamin hozzáadásával meg lehet akadályozni és ezzel magyarázható a csukamájolaj csodás hatása.

B vitamin (antineuritikus vitamin).

A *B* vitamin hiánya a *beri-beri* nevű, leginkább a forró földövön elterjedt betegséget idézi elő. Ez a betegség az idegrendszert támadja meg. Fáradtsággal kezdődik, amelyhez a végtagok bénulása és lesoványodás járulnak. Súlyosabb esetekben halállal végződik. Már a rómaiak idejében ismerték. Főfészke a kelet-ázsiai szigetcsoport Polynéziával együtt. Japánban évenként még mindig 50.000 ember betegedik meg ebben a betegségben. Afrikában szintén el van terjedve. Amerikában főleg a Philippini-szigeteken és Braziliában fordul elő. Európában csak elvétve figyelték meg.

Elsősorban a rizstáplálkozással van a fellépése összefüggésben. A *B* vitamint a rizsnek ú. n. ezüsthártyája tartalmazza, amelyet azonban a rizs hántásakor eltávolítanak s így tömeges fellépését a hántott rizs kizárólagos élvezete idézi elő, ha ehhez más olyan táplálék nem járul, amely ezt a vitaminfajtát elegendő mennyiségben tartalmazza. *Strong* és *Crowel* kimutatták, hogy a hántolatlan rizs kizárólagos élvezete ugyan sok esetben megakadályozza a betegség kitörését, azonban a helyes anyagcseréhez a rizstáplálkozást olyan élelmiszerek fogyasztásával kell kombinálni, amelyek a hiányzó *B* vitamint tartalmazzák.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A *B* vitamin vízben oldódik és a tejben, a tojásban, a májban, az agyban, a hasnyálmirigyben nagyobb mennyiségben fordul elő, míg a húsban igen kevés van belőle. Legtöbb *B* vitamin van a sörerjesztőben, továbbá a rizskorpában, azután sok van belőle a gabonamagvak külső rétegében és azért az úgynevezett 00 liszt teljesen *B* vitaminmentesnek tekinthető. A rozsban úgylátszik az egész magban egyenlően el van osztva a *B vitamin.*

Igen sok *B* vitamin van a zöld növényekben (salátában, lucernában, lóherében, a kelfélékben, a spenótban, a hüvelyesekmagjában, a babban, borsóban és lencsében). *B* vitamindúsak a paradicsom, narancs, citrom és szőlő. A burgonyában kevés a *B* vitamin.

A *B* vitamin vízben, olivaolajban, jégecetben, olajsavban, víztartalmú alkoholban oldódik, absolut alkoholban, aetherben, chloroformban, benzolban, ecetaetherben oldhatatlan. Magas hőmérsékletnél igen érzékeny alkáliákkal szemben, míg szobahőmérsékletnél, gyenge alkálikus reactiónál hosszú ideig nem változik. Gyenge savakkal szemben ellenálló. Jól dialyzálható. Phosphorwolframsav, phosphormolybdensav, csersavak csapadékat adnak vele; tehát részben alkaloid tulajdonságú.

Jansen- és *Donathnak* sikerült a *B* vitamint sósavas aranychloridos és pikrolonatsó alakjában előállítani, amely sók vizsgálata arra enged következtetni, hogy a *B* vitamin ($C_6H_{10}ON_2$) összetételű és valószínűleg egy *imidazol,* vagy *pyrimidin* gyűrűt tartalmaz.

Jendrasik szerint a *B* vitamin következőképen mutatható ki. A concentrált vizes kivonat ecetsavval megsavanyítandó és azután $\frac{n}{10}$ $K_3[Fe(CN)_6]$ és $\frac{n}{10}$ $FeCl_3$ egyenlő volumennek keveréséből képezett oldatból addig csepegtetünk a vizsgált anyaghoz, míg a kék színeződés nem erősödik többé. Most az anyagot tíz percig állni hagyjuk és azután 5—10-szeres vízzel felhigítjuk. Ha kékes a színreactio, vagy kék csapadék képződik, akkor a *B* vitamin jelenléte igazolva van.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

C vitamin (antiscorbutikus vitamincsoport).

Ezt a vitamincsoportot más néven *antiskorbutikus* vitamincsoportnak is nevezik. Jelentősége különösen a tengert járó népek életében rendkívül nagy, miután nagyobb mértékben rendszerint a konzervált húsételekkel — főzelékkel és gyümölccsel egyáltalában nem — táplálkozó hajóslegények között lépett és lép fel. A sarkutazók élelmezésénél szintén rendkívül fontos szerepet játszik, de legújabban a világháború folyamán is fellépett nagyobb mértékben a Mezopotámiában küzdő angol csapatok között, amelyeket túlnyomóan konzervekkel tápláltak.

A skorbut maga egy rendkívül kellemetlen és veszedelmes betegség. Kezdetben általános levertség és álmosság jelentkezik, amelyhez fokozatos lesoványodás járul. Különösen jellemző a bőr nagyfokú szárazsága és később a foghús megkékülése, amellyel azután gennyedés, esetleg fekélyek és a száj kellemetlen szaga járnak. A végtagok fájdalmasak lesznek. Ha kellő időben a megfelelő diéta alkalmazásával segítség nem érkezik, a betegség életveszélyessé is válhatik. A skorbut néha gyermekeknél is fellép, ennek neve a *Barlow*-féle betegség. Különösen városokban fordul elő, ahol fellépése úgylátszik a pasteurizált tej élvezetével függ össze.

A *C* vitamin a tejben fordul elő elég jelentős mennyiségben, ha a tehenek a legelőn kapják táplálékukat. Istállóban etetett tehenek teje sokkal kevesebb *C* vitamint tartalmaz. A húsban, májban, vesében, tojásban igen kevés a *C* vitamin.

Így sok *C* vitamin van a csirázó magvakban, azután a zöld friss sóskában, salátában, a főzelékfélékben, azután pedig a friss burgonyában. *C* vitamindús a Földközi-tenger vidékéről való citrom és narancs, kevesebb *C* vitamin van a paradicsomban, almában, körtében és földieperben.

A *C* vitamin vízben, továbbá alkoholban, amelyben ½% citromsav van, oldódik, míg absolut alkoholban oldhatatlan. Igen érzékeny különböző chemiai és physikai behatásokra. Így a szárítás igen gyorsan tönkreteszi a *C* vitamint és azért szárított főzelék skorbuttal szemben nincs hatással. Gyümölcsök, ha 2·5—5·4 C°-nál elraktároztatnak, megtartják *C* vitamintartalmukat. Rézsók a legkisebb mennyiségben elpusztítják a *C* vitamint, a condensált tejben szintén még nyomokban sincs vitamin. Főzelékkonzervek, amelyeket 100—120 C°-nál készítenek, teljesen

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

C vitaminmentesek. Nyomás és magas hőmérséklet elpusztítja a *C* vitamint és azért nyomás alatt főzött táplálékok teljesen *C* vitaminmentesek.

Gyenge savakkal szemben a *C* vitamin ellenálló, lúgokkal szemben azonban igen érzékeny.

Az összes kísérletek, amelyek arra irányultak, hogy chemiai összetételét tisztázzák, eddig eredménytelenek maradtak.

Az *E* vitamin.

Ez zsírban oldódik és úgylátszik a nemző szervek működését segíti elő. Vízben oldhatatlan, aetherben, alkoholban, acetonban oldódik. Állitólag igen ellenálló a fénnyel, melegítéssel, savakkal és lúgokkal szemben.

A gabonamagvak embryójában fordul elő.

Az állat- és növényország fontosabb termékeinek vitamintartalma.*)

I. Zsírok és olajok.

Megnevezés	Leírás	*A* vitamin	*B* vitamin	*C* vitamin	*D* vitamin
		**)			
Tőkehalzsír		5	—	—	5
Vaj	nyáron, zöld takarmánnyozás mellett	4	—	—	1
Vaj	télen, száraz takarmánnyozás mellett	1	—	—	
Csukamájolaj	cápa, thunhal	4	—	—	5
Cethalzsír	részben tisztítva	4	—	—	5
Halzsír	különböző fajta halakból részint májjal, részint máj nélkül	3	—	—	5
Tejfel	legeltetett tehenektől	3	1	1	
Marhazsír		3	—	—	
Lózsír		3	—	—	
Disznózsír	nagy *A* vitamintartalmú				

*) *W. D. Richardson* után.

**) 1 = a vitamin jelenlétét mutatja.
2 = 50% szükséges a terményből, hogy a táplálék teljes értékű legyen
3 = 20% szükséges a terményből, hogy a táplálék teljes értékű legyen.
4 = 5% szükséges a terményből, hogy a táplálék teljes értékű legyen.
5 = leghathatósabb anyagok.
— = azt jelenti, hogy a vitamin vagy teljesen hiányzik, vagy számba nem jövő csekély mennyiségben van jelen.
* = —-tól 1-ig.
Ahol nincs jel, az nem lett megvizsgálva.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Megnevezés	Leírás	A vitamin	B vitamin	C vitamin	D vitamin
	táplálékkal etetett disznóktól	2	—	—	
Ürüzsír		2	—	—	
Sojababolaj (Glycine hispida)	nyersen, hidegen préselve	2	—	—	
Földidióolaj (Arachis hypogaea)	nyersen, hidegen préselve	1	—	—	
Lenmagolaj (Linum usitatissimum)		1	—	—	
Repcemagolaj (Brassica arvensis)	tisztítatlan	1	—	—	
Táblaolaj	tisztítatlan	*	—	—	
Zsír	alacsony hőmérséklet mellett nyert	*	—	—	
Olaj	H-tartalmú zsírokból	—	—	—	
Zsír	gőzzel nyerve	—	—	—	
Növényzsír	növényi olajokból előállítva	—	—	—	
II. Tojás, tej és tejtermékek.					
Tojás (egész tojás)		3	3	—	
Tojássárgája		4	3	—	
Tojásfehérje		2	—	—	
Tej	júniusi takarmányozás	3	2	2	
Tej	téli takarmányozás	1	1	—	
Tej	kondenzált tej	2	1	1	
Tej	száraz tej	2	1	1	
Tej	savanyú tej, tejsavbacteriumok által savanyítva	1	1	3	
Tej	Colostrum	3	3	2	
Tej	anyatej	2	1	1	
Sajt	teljes tejből	2	1	—	
Sajt	sovány tejből	2	1	—	
Vaj	friss nyári vaj	4	—	—	
Vaj	téli vaj	1	—	—	
III. Gyümölcsök.					
Narancs (Citrus aurantium)		1	2	5	
Citrom (Citrus lemona)		1	2	4	
Rebarbara (Rheum sp.)		—	1	3	
Banán (Musa paradisiaca)		1	—	2	
Alma (Pirus malus)		—	2	2	
Ringló		—	1	1	
Szőlő (Vitis vinifera)		—	1	1	

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Megnevezés	Leírás	*A* vitamin	*B* vitamin	*C* vitamin	*D* vitamin
Körte (Pirus communis)		1	1	1	
Szilva (Prunus domestica)		1	1	1	
Földieper (Fragaria vesca)		—	—	2	
Almakocsonya		—	—	2	
Kókuszdió (Cocos nucifera)		—	—	1	
Málna (Rubus idaeus)		—	—	2	
Eper (Morus nigra és M. alba)		—	—	1	
Földidió (Arachis hypogaea)		1	2	1	
Dió (Juglans regia)		1	1	—	
Mandula (Prunus amygdalus)		1	1	—	
Gesztenye (Castanea vulgaris)		—	2	—	
Mogyoró (Corylus avellana)		—	1	—	
Fenyőtoboz		—	1	—	
IV. Főzelékfélék és fűvek.					
Paradicsom (Solanum lycopersicum)	frissen	4	3	4	
Paradicsom (Solanum lycopersicum)		2	3	4	
Paradicsom (Solanum lycopersicum)	szárítva	2	3	2	
Paraj (Spinacia oleracea)		4	3	[1])	
Lóhere (Trifolium pratense)		4	4	[1])	
Timóthfű (Phleum pratense)		4	2	[1])	
Sárgarépa (Daucus carota)	fiatal és nyers	3	3	2	
Sárgarépa (Daucus carota)	öreg és nyers			1	
Sárgarépa (Daucus carota)	fiatal, főtt	2	2	1	
Répalé				1	
Kelkáposzta (Brassica oleracea)	nyersen	2	3	3	
Kelkáposzta (Brassica oleracea)	főzve	2	2	1	
Kelvirág (Brassica oleracea var. botrytis)	főzve			alig 1	
Spárga (Aspargus officinalis)			3		
Saláta (Lactuca sativa var. capitata)		2	2	[1])	
Tök (Cucurbita pepo)		2	1	2	
Hagyma (Allium cepa)		1?	2	2	
Fehérrépa (Beta Rapa f. esculenta)		2	1	1	
Fehérrépa (Beta Rapa f. esculenta)	levelek	1	1	[1])	
Pastinákgyökér (Pastinaca sativa)		2	2	1	
Burgonya (Solanum tuberosum)	nyersen	2	3	2	
Burgonya (Solanum tuberosum)	15 perces főzés után	—	1	2	
Burgonya (Solanum tuberosum)	1 órás főzés után	—	1	1	
Burgonya (Solanum tuberosum)	sülve	—	1	2	

[1]) A zöld levelek mind tartalmaznak *C* vitamint és pedig kb. a zöld festékanyag mennyiségében.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Megnevezés	Leírás	*A* vitamin	*B* vitamin	*C* vitamin	*D* vitamin
Kalarábé (Brassica oleracea var. gongylodes)	gumója	1	2	1	
Uborka (Cucumis sativus)		—	2	—	
Karórépa (Brassica napus var. napobrassica)	ú. n. svéd	—	3	4	
Zeller (Apium graveolens)		—	2	[1]	
Sóska (Rumex acetosa)	levelek	1	1	[1]	
Hónapos retek (Raphanus sativus var. radicula)		—	2	—	
Zöldbab (Phaseolus vulgaris)		2	1	[1]	
Zöldborsó (Pisum sativum)			2	1	
Lencse (Lens esculenta)		2	1	[1]	
V. Gabonaneműek és magvak.					
Lenmag (Linum usitatissimum)		3	3	[2]	
Köles (Panicum miliaceum)		3	3	[2]	
Földidió (Arachis hypogaea)		2	2	[2]	
Sojabab (Glycine soja)		2	3	1	
Kender (Cannabis sativa)		2	-	[2]	
Napraforgó (Helianthus annuus)		2	—	[2]	
Gyapotmag (Gossypium herbaceum)	egész mag	1	3	[2]	
Gyapotmag (Gossypium herbaceum)	préselve	2	—	—	
Lenolajpogácsa	hidegen préselve	2	—	—	
Kukorica (Zea mays)	sárga	2	2	[2]	
Bab (Phaseolus vulgaris)		2	3	[2]	
Borsó (Pisum sativum)		2	3	[2]	
Lencse (Lens esculenta)		2	1	[2]	
Búza (Triticum vulgare)	az egész szem	1	3	[2]	
Búza (Triticum vulgare)	csirabél	2	4	—	
Búza (Triticum vulgare)	korpa	1	3	—	
Árpa (Hordeum vulgare)		1	3	[2]	
Rozs (Secale cereale)		1	3	[2]	
Zab (Avena sativa)		1	2	[2]	
Kókuszdió (Cocus nucifera)	préselve	1	2	—	
Paradicsommag (Solanum lycopersicum)	préselve	2	2	[2]	
Rizs (Oryza sativa)	az egész szem	—	2	[2]	
Rizs (Oryza sativa)	fényezve	—	3	—	
Rizs (Oryza sativa)	párolt	—	2	—	
Csirázott magvak	az összes megvizsgált magvak	4	3	4	

[1]) A zöld levelek mind tartalmaznak *C* vitamint és pedig kb. a zöld festőanyag mennyiségében.

[2]) Csirázatlan állapotban a *C* vitaminnak nyoma sincs.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Megnevezés	Leírás	*A* vitamin	*B* vitamin	*C* vitamin	*D* vitamin
VI. Húsok és halak.					
Vese	nyersen	4	3	3	
Máj	nyersen	4	3	3	
Lép		1	1	1	
Here		1	2	—	
Pajzsmirigy		—	—	—	
Szív	szárítva	2	1	—	
Borjúkedesz		2	1	—	
Fagyasztott hús		*	1	*	
Konzervhús		—	1	—	
Hús sovány	izomrost	1	1	1	
Hal		2	—	—	
Ikra	kövi félszegúszó	—	1	—	
Héring		2	*	—	
Disznóhús	sózott	—	—	—	
Hal	sózott	—	—	—	
Hús	szárítva a szokásos módon	1	1	—	
Agy		3	3	—	
Vér		—	1	—	
Tüdő		—	1	—	
Pancreas		—	2	—	
VII. Különfélék.					
Élesztő	sörélesztő		5		
Élesztő	sütőélesztő		2		
Húskivonat		—	—		
Sör		—	1	—	
Himpormag		—	2	—	
Gombák		—	1	—	
Champignon	mezőn növő	1	2	—	
Algák	Ulva és Cladophora	1	1	1	
Rozskenyér		—	2	—	
Katonakenyér		—	2	—	
Búzakenyér		1	*	—	
Búzaliszt		*	2	*	
Zabliszt		—	1	—	
Kukoricaliszt		—	1	—	
Babkávé	pirítva	—	1	—	
Cukor	finomított	—	—	—	
Keményítő		—	—	—	
Méz		—	1	—	
Műméz		—	—	—	

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A HORMONOK.

Hormonok alatt a növényi és állati élettan egyező fogalmat ért. A hormonok ugyanis az ú. n. belső secretiós szervek által termelt anyagok, amelyek a vérpálya útján az egyes szervekbe jutva, részben a szervek normális működését biztosítják, másrészt pedig — az idegrendszerrel együtt — a szervezet egyes részei között correlatiót tartanak fenn és így azok harmónikus együttműködését teszik lehetővé.

Általában az emberi és állati szervezet által képezett hormonok sokkal jobban fel vannak tárva, mint a növények hormonjai. A következőkben tehát ezeket külön csoportban fogjuk tárgyalás alá venni.

Az emberi és állati szervezet hormonjai.

A növényi test hormonjaival szemben főleg az a sajátságuk jellemzi, hogy amíg ezeket rendszerint mindig az emberi és állati szervezet helyben határozottan elhatárolt mirigyes szervei választják ki, addig a növényi hormonok kiválasztásának a helye elhatárolva nincsen.*) Az emberi és állati szervezet hormonjait tehát épen a most tárgyalt sajátságuknál fogva rendszerint a kiválasztás helye szerint szokták csoportosítani, amelyet mi is követünk.

A hasnyálmirigy (pankreas) hormonja: az insulin.

1889-ben *Mering* és *Minkowski* mutatták ki azt, hogy a hasnyálmirigy *Langerhans* szigetei egy anyagot adnak le a vérbe, melynek hiánya cukorbetegséghez vezet és ezen felfedezés óta többen próbálkoztak a pankreas belső secretumának előállításával. E próbálkozások sikerét azonban az a körülmény akadályozta, hogy a pankreas mirigysejtjei által termelt trypsin az insulint az előállítás közben inactiválta. 1922-ben végül *Banting* és *Best* hatásos alakban izolálták ezt a hormont. Eredeti eljárásuk lényege az, hogy a hasnyálmirigy kivezető csővének lekötése által a mirigysejtek trypsin termelését meggátolták és így a

*) Az állati szervezet is rendelkezik a növényi szervezet hormonjaihoz hasonló eredetű anyagokkal, amelyek képződési helye anatómiailag elhatárolva nincsen, így pld. a legkülönbözőbb sejtek által termelt CO_2 is hormonszerű hatásokat vált ki, de az utóbbi anyagokat *Gley* a valódi hormonokkal (incretumokkal) szemben „parhormon"-oknak nevezi.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

trypsinmentes szervből hatásos insulint sikerült kivonatolniok. Egyszerűbb és gazdaságosabb azonban *Collip* eljárása, amely előzetes műtéti beavatkozás nélkül, az előállítási folyamat közben teszi hatástalanná a zavaró trypsint.

Collip (1922) vágómarhák hasnyálmirigyéből állította elő az insulint olymódon, hogy a pankreast friss állapotban feldarabolta és 95%-os alkoholban néhány óráig állva hagyta, azután leszűrte és a szűrletet kétszeres volumen alkohollal elegyítette és így a fehérjéket kicsapta. Azután az oldatot alacsony hőmérséklet mellett leszűrte és vacuumban sűrítette, a zsírokat pedig aetherrel való kirázással eltávolította. Erre a conc. syrupszerű maradékot 80%-os alkohollal elegyítette, amelyben az insulin maradék nélkül feloldódott. Ebből az oldatból azután absolut alkohollal és aetherrel kicsapta.

Dodds és *Dickens*, továbbá *Dudley* acetonból pikrat alakjában isolálják az insulint. Az előállítás technikai fejlődésére jellemző, hogy amíg kezdetben 1922-ben *Best* és *Scott* 15 egységet tudtak 1 kg pankreasból kivonni, addig *Laqueur* (1925) 5000, sőt *Wiechowski* (1924) állítólag 10.000 egységet állított elő. Leggazdaságosabb a kihasználása nyáron.

Az insulin chemiai sajátságai főbb vonásokban a következők: nitrogen- és kéntartalmú, de phosphormentes vegyület. Absolut alkoholban, aetherben, acetonban, methylalkoholban oldhatatlan, viszont jól oldódik vízben, higított alkoholban, savakban és alkáliákban. Vízben való oldhatósága a víz reactiójától függ. Isoelektrikus határa, ahol kicsapódik, kb. 4·3—5·7 p között van. Általában a fehérjék színreactióit adja.

Közelebbi chemiai felépítését még nem ismerjük, de az eddigi vizsgálatok alapján valószínűnek látszik az a felfogás, hogy az insulin a proteinekhez tartozik. Molekulájában minden kétséget kizáróan ki lehet mutatni a N-t (kb. 14%) és a S-t.

Abel (1926) egy kristályos anyagot termelt, amelynek mg-jában 40 egységnyi insulin van. Ennek az anyagnak a képletét ő a következőképen adta meg: $C_{45}H_{69}O_{14}N_{11}S + 3H_2O$. Viszont *Dingemanse* adsorptiós eljárással tisztítva egy kb. 4—5-ször erősebb anyagot termelt.

Egyesek az insulin és a guanidin származékok között kerestek rokonságot. Ez a nézet ugyan a synthalin (dekamethylendiguanidin) felfedezéséhez vezetett, de ma már fenn nem tartható. A synthalin is süllyeszti a vércukrot és diabetes ellen használatos, de hatásmechanismusa merőben különbözik az insulintól.

Az újabban forgalomba hozott, konserváló szerrel ellátott (phenol) savanyú (sósavas) készítmények általános tapasztalat

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

szerint igen tartósak. Erős savanyú közegben 125 C°-on főzve hatásából sokat veszít. Alkálikus közegben főzve szintén hamar hatástalan lesz. O_2 és rádium szétroncsolják. A pepsin, trypsin és erepsin inactiválják.

Az insulin hatékonyságát az ú. n. insulin egységekkel mérik. Idevonatkozólag az eljárások még nem egységesek. *Banting* és *Best* szerint az egységnyi insulinmennyiség alatt azt a dozist kell érteni, amely egy 24 órája éhező, 2 kg súlyú házinyúl vérének vércukor (glycose) tartalmát 4 órán belül kb. 0·045%-ra csökkenti.

Újabban a Népszövetség egészségügyi bizottsága egy ú. n. standard praeparátumot állapított meg, amellyel — természetesen szintén állatkísérlet bevonásával — az ismeretlen insulinkészítményt mérés céljából össze kell hasonlítani. Ennek a standard készítmennynek $^1/_8$ mg-ja felel meg 1 egységnyi insulin hatásnak. Ez az egység nagyjában megegyezik a nyúlegységgel. Az összehasonlítás módját a Népszövetség egészségügyi bizottsága külön utasításban szabályozta.

Az insulin physiologiai hatásai nem egységesek. A legjobban ismert és a szervezet anyagcseréje szempontjából legfontosabb hatása abban áll, hogy a szervezet szénhydrat anyagcseréjét szabályozza, mégpedig olymódon, hogy az insulin általában a vér cukortartalmát csökkenti és ezáltal az adrenalinnal szemben antagonistikus hatást fejt ki.

Az insulinnak a szervezetben kifejtett hatását az eddig végzett nagyszámú vizsgálatok dacára teljesen tisztázni még nem sikerült. Annyi bizonyos, hogy hiánya a szervezet anyagcseréjének súlyos zavarát, a cukorbetegséget (diabetest) idézi elő és hogy a diabetes tünetei az insulinkezelés idejére eltűnnek. Az insulin tehát a cukoranyagcsere normális lefolyását biztosítja. A szervezetbe való bevitele után a legfeltűnőbb tünet a vér cukortartalmának a csökkenése; túl nagy adagokra, a vércukor erős megfogyásával együtt, súlyos, görcsökkel járó, esetleg halálosan végződő mérgezési tünetek jelentkeznek. A vércukor csökkenésének oka az eddigi vizsgálatok szerint az, hogy az insulin 1. a sejtek cukorelégését fokozza; 2. a vérben keringő cukrot az izmokban glykogénné polymerizálja és 3. a glykogénből, fehérjéből, esetleg zsírból való cukorképződést gátolja. Hogy az insulin ezeket a hatásokat milyen módon váltja ki, azt kielégítő módon megmagyarázni még nem sikerült.

Az insulin a cukoranyagcserén kívül hat a víz-, só-, fehérje- és zsíranyagcserére is. Így pld. a zsíranyagcsere kóros termékei, az ú. n. acetontestek (β oxyvajsav, acetecetsav és aceton) insulin bevételére eltűnnek és állandó insulinadagolás elhízáshoz is vezethet.

Érdekes, hogy élesztőből és különböző növényekből oly anyagot sikerült előállítani, amelyek az insulinhoz hasonló hatást fejtenek ki. *Collip* ezeket az anyagokat *glykokinin*-eknek nevezte el.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

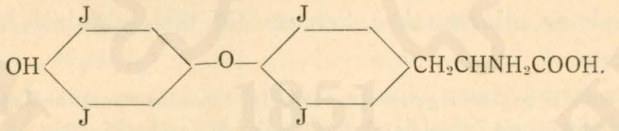
A pajzsmirigy (Glandula thyreoidea) hormonja: a thyroxin.

A pajzsmirigy jódtartalmát 1896-ban *Baumann* fedezte fel. *Oswald* a pajzsmirigy vizes kivonatából ammonsulfattal való féltelítés által egy igen hatásos anyagot nyert, a jódthyreoglobulint. Ebből *Baumann* savhydrolyzissel jódothyrint, *Kendall* pedig alkálihydrolyzissel kristályos thyroxint állított elő. A thyroxin konstitutióját *Harrington* (1926), synthezisét *Barge* és *Harrington* (1927) oldották meg. *Kendall* a thyroxint 4, 5, 6 trihydro- és 4, 5, 6 trijód-indolpropionsavnak tartja, ezt a véleményt azonban később *Harrington* bizonyos fokig módosította.

Harringtonnak ugyanis sikerült a thyroxint synthetikus úton előállítani, amely synthezis alapján az eredetileg *Kendall* által felállított képlet változásokon ment keresztül.

Harrington eljárása röviden a következő: Báránypajzsmirigyeket 10%-os baritlúggal kezelt és elszappanosította, majd sósavval kicsapta. Azután conc. báriumhydroxyddal kezelte ezt a vegyületet, majd ismételten kicsapta sósavval és alkálikus alkoholban oldotta, míg végre megkapta a tiszta nátriumsót, amely azután tovább tisztítva fehér rozettákban kristályosodott.

Ez a *Harrington* által előállított vegyület a *Kendall* által tisztán előállított vegyülettel chemiai viselkedését illetőleg teljesen egyezik. Bruttóképlete: $C_{15}H_{11}O_4NJ_4$. A 4 jód atom eltávolítása után desjodothyroxin keletkezik. Hosszas kísérletezés után *Harringtonnak* sikerült a jódtartalmú vegyületet synthetikusan is előállítani, amelynek képlete a következő:



A synthetikus eljárás helyessége különös bizonyító erővel bír azért, mert sikerült a synthetikus úton előállított hormonnal a teljes pajzsmirigy hatást előidézni.

A thyroxin alkáliákkal kétféle sót képez: az egyikben csak a carboxyl csoport, a másikban pedig a phenol csoport is részt vesz. Az előbbiek rosszul, az utóbbiak jól oldódnak. A thyroxin amino csoportja savakkal is sókat képez. A hatásos jódothyrinból thyroxint előállítani nem lehet; így valószínű, hogy a thyroxin a pajzsmirigynek csak egyik hatóanyaga és hogy teljes hatást csak a thyroxint és jodothyrint tartalmazó jódthyreoglobulin tud kiváltani.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Újabban rendkívül sok vizsgálatot végeztek a pajzsmirigy jódtartalmára vonatkozólag. Ezen a téren a legkitűnőbb eredményeket *Fellenbergnek* (1926) köszönhetjük, aki egy kitűnően bevált kolorimetrikus eljárással érte el eredményeit. Tudvalevő dolog, hogy a pajzsmirigy nem kielégítő működésének eredményeképen jelentkezik a golyva. Szerinte ez a jelenség olyan vidékeken, amelyek általában jódban szegényebbek, sokkal gyakrabban lép fel, mint a jódban gazdagoknál. Az ő eljárásával 1/1000 mg jódot is meg lehet még határozni. Valószínű, hogy magában a pajzsmirigyben lévő jódnak csak egy részét viszi magával a thyroxin.

A chemiai eljáráson kívül a pajzsmirigy hormon kimutatására még biologiai eljárások is ismeretesek. A legelső ilyen kísérletek közé tartoznak *Gudernatsch* kísérletei, aki 1912-ben felfedezte, hogy a pajzsmirigykivonat nagyon erősen befolyásolja az ebihalak metamorphosisát. Minthogy azonban újabban sikerült kimutatni, hogy az anorganikus jód egyedül is képes az ebihalak metamorphosisát befolyásolni, valószínűvé vált, hogy *Gudernatsch* kísérletei nem tisztán specifikus hormonhatásra vezethetők vissza. *Reid Hunt* (1911) már rámutatott arra, hogy a pajzsmirigygyel etetett állatok acetonitrillel (CH_3CN) szemben sokkal ellenállóbbak, mint a normális állatok. Minthogy pedig a pajzsmirigy jódtartalma párhuzamos az acetonitril rezistenciával, így szerinte a pajzsmirigy praeparátumok értékmeghatározásához elegendő az egyszerű jódmeghatározás. Újabban azonban ennek az eljárásnak a helyességét több oldalról kétségbevonják.

Magának a pajzsmirigynek physiologiai hatására vonatkozólag az újabb időben rendkívül sok vizsgálatot folytattak. Így tűnt ki, hogy a thyroxin, ha rövid ideig is, de fokozza az anyagcserét, ezért használják is fogyasztókúráknál. Sikerült vele állatokat téli álmukból felébreszteni. Hasonlóképen hat a thyroxin az állati test melegszabályozására, viszont O_2-hiánnyal szemben a pajzsmirigynélküli állatok sokkal érzéketlenebbek, mint a normálisak. Sikerült azután azt is kimutatni, hogy a pajzsmirigytáplálás a szívműködést is befolyásolja. Különösen befolyásolja a pajzsmirigy a kreatinexcretiót, azután a szénhydrát anyagcserét; emeli a vér cukortartalmát és a szervezetnek hyperglykaemia iránti hajlandóságát, fokozza a fehérje anyagcserét, gyorsítja a szervezet konyhasó- és vízkiválasztását. Ugyancsak befolyásolja a csontok növekedését és nem utolsó sorban hatással van az idegrendszer működésére is. A pajzsmirigy hyperfunctiója a Basedow-kórhoz, míg hormonjának hiánya a kretenismushoz vezethet.

Rendkívül érdekes a thyroxin hatására vonatkozó irodalomnak aetiolo-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

giai része. Amint már említettük, *Fellenberg* a golyvásodás okozójául az illető vidéknek jódban való szegénységét említi. Ezzel szemben pld. *Boitel* határozottan támadja a jódnak aetiologiai szerepét. Általában a pajzsmirigynek a megnövekedése még nem jelenti azt, hogy ez a megnövekedett szerv functióját is megváltoztatta. Különösen az alpesi országokban rendkívül nagy fontosságot tulajdonítanak a struma elleni küzdelemnek és itt az utóbbi időben a konyhasóhoz kisményiségű jodidot is kevernek és ezt a keveréket azután állami úton terjesztik a lakósság között. Amint az idevonatkozó tapasztalatok mutatják, amelyeket Ausztriában és Svájcban szereztek, a konyhasónak ez a keverése határozottan jó hatást gyakorol.

A mellékpajzsmirigyek a Glandulae parathyreoideae (epithel testecskék) hormonja.

Ennek a szervnek önálló hormonális jelentőségét *Kohn* 1895-ben fedezte fel. A mellékpajzsmirigyek hormonjának elkülönítésére a legfontosabb munkálatokat *Collip* és munkatársai (1927) szolgáltatták, akiknek sikerült kimutatniok, hogy azoknál az állatoknál, amelyeknek a mellékpajzsmirigyét eltávolították és ennek következtében a vér Ca-tartalma jelentékenyen megkisebbedett, a mellékpajzsmarigyek extractumának befecskendezésével a vér Ca-tartalmát megint fokozni lehet.

A hormon tiszta előállítására vonatkozó eljárás lényege röviden a következő: Ökrök mellékpajzsmirigyeinek ú. n. epitheltestecskéit először forró vízfürdőben 5%-os sósavval kivonatolják. Ebből az oldatból azután közömbösítés útján 5·5—5·6 p értékek mellett a fehérjetestecskéket kicsapják és utána az egész készítményt megtisztítják. A visszamaradó anyagot megszűrik és magát a hormont azután kisózás útján nyerik. A hormonhatás egységéül azon adag 1/1000 részét veszik, amely képes arra, hogy egy 20 kg súlyú kutya vérének Ca-tartalmát 5 órán belül 5 mg-al emelje. Vigyázni kell, hogy túlzott adagolás sohase forduljon elő, mert különben hyperkalzaemia, vagyis a vérnek túlságos Ca-concentratiója léphet fel, amely káros hatású lehet. E hormon hitelesítésére legjobban alkalmasak a kutyák.

Davies, Dickens és *Dodds* újabban (1926) pikrinsavval tisztítják a kivonatot; az így kitisztított oldatból kicsapott anyag vízben oldhatatlan, de 70%-os aceton oldatban oldódik. Ilymódon 300 gr mirigyből 405 mg hatékony anyagot sikerült előállítani.

Amint említettük, a mellékpajzsmirigy fórendeltetése a vázolt Ca hatásban nyilvánul meg, de úgy látszik, hogy a szervezet phosphoranyagcseréjére is befolyással bír. Azonkívül hatással van a szervezet egész só-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

anyagcseréjére, sőt a csontok és a fogak fejlődésére is befolyással lehet. Általában tehát a mellékpajzsmirigyek legfontosabb szerepe a szervezet ásványi anyagcseréjének befolyásolásában áll. Újabban mindinkább előtérbe nyomul az a feltevés, hogy ezeken felül a mellékpajzsmirigyek hormonjának functiója még abban is áll, hogy a szervezet egyes az anyagcsere folytán képződött mérges anyagait hatástalanná tegye. Ilyen hypothetikus anyag pld. a guanidin. Ezen a téren azonban még vizsgálatokra van szükség, miután a kérdés teljesen eldöntve még nincsen.

A mellékpajzsmirigyek hiánya görcsökkel járó megbetegedéshez, az ú. n. tetaniához vezet. A *Collip*-féle hormon legfontosabb sajátsága, hogy a tetaniát megszünteti.

A hypophysis (Glandula pituitaria) hormonja.

A hypophysisnek tudvalévőleg elülső és hátulsó lebbenyét különböztetik meg. A legtöbb a hormonális hatásra vonatkozó munka a hátulsó lebbeny functiójára vonatkozik, miután az elülső lebbeny functiójára vonatkozólag még nincsenek a kérdések teljesen tisztázva.

A hátulsó lebbeny hatóanyaga sincsen még teljesen tisztán előállítva. A hatóanyag valószínűleg egy polypeptidszerű amin. A hatóanyagot lúg és trypsin elbontja, pepsin azonban nem.

Legfontosabb hatása ennek a hormonnak az uterusra gyakorolt befolyásában nyilvánul meg. A hormon hatásának mérésére újabban mind általánosabban a *Smith* és *Closky* által Amerikában bevezetett acetonport használják. Ez alatt egy olyan hátulsó lebbenyextractumot értenek, amelynek 1 cm^3-e ugyanolyan hatással bír, mint 0·5 mg egy macskának zsírtalanított, szárított és pulverisált hypophysiséből, amelyet külön erre a célra megszabott eljárás szerint állítanak elő. Emellett összehasonlító anyagul még az ú. n. histamint*) is használják, mégpedig a hypophysis praeparátumokat az a histaminennyiség fejezi ki, illetőleg méri, amellyel az isolált uterusra velük egyenlő hatást tudnak kifejteni. Egyik eljárás sem tökéletesen biztos, miután a hormon chemiai előállítása teljesen exact alapon még nem sikerült. A Népszövetség standardizáló bizottsága szerint egy egység 0·5 mg acetonpor hatáserősségének felel meg.

*) A histamint a hátulsó lebbenyből állítják elő. Azonban a hátulsó lebbeny extractumok pharmacológiai hatása lényegesen eltér a histaminkészítmények hatásától. Újabban kimutatták, hogy a friss hátulsó lebbeny nem is tartalmaz histamint, hanem az benne hosszas állás, vagy helytelen kezelés folytán keletkezik. Histaminszennyezés úgy állapítható meg, hogy a hormon NaOH-al normalitásra hozva, szobahőmérsékleten egy órán belül elveszíti hatását, a histamin azonban nem.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A hormon tiszta előállítására vonatkozólag a legjobb eljárást *Abel* dolgozta ki. Az eljárás lényege röviden abban áll, hogy egy különleges módszerrel a lehűtött és finomra őrölt mirigyeket sósavval és sublimáttal egy kaláccsá sajtolják össze, amelyet a továbbiakban phosphorwolframsavval, tanninnal, pikrinsavval és pikrolonsavval tisztítanak és az így nyert praeparátumból előállítják a hormonnak a tartaratját, tehát borkősavval való vegyületét. Azonban ez a tartarat sem egységes természetű, miután maga *Abel* is utolsó munkájában ezt *A*, *B* és *C* componensekre bontja. *Duddley* egy pikratot állított elő, de ép úgy mint *Abel* által előállított tartarat, ez sem tiszta anyag, mint azt *Kamm* és munkatársai vizsgálatai mutatják. Ők az acetonport ¼% ecetsavval extrahálják, ammonsulfattal telítik és a nyert csapadékot 99% ecetsavban oldják. Ebből az oldatból aetherrel csapják ki az ú. n. *vasopressint*, vagy β *hypophamint*, amely a vérnyomásra hat, petrolaetherrel pedig az *oxytocint*, vagy α *hypophamint*, amely az uterusra hat. Eddig tehát már két hatásos fractiót sikerült isolálni.

A hypophysis hátulsó lebbenye hormonjának legfontosabb szerepe az uterus befolyásolásában nyilvánul meg. Azonkívül hat még a vérnyomásra; anyagcsere hatásai nem tisztázottak; narkotisált állatok vizeletkiválasztását fokozza, normális állatokét gátolja, ezért használják diabetes insipidus ellen is. A békák melanophor sejtjeit tágítja, ezért azok hypophysis beadásra sötétek lesznek. Valószínű, hogy a diuresist és a melanophorokat is egy-egy külön hatóanyag (amelyek az oxytocintól és vasopressintől különböznek) befolyásolja.

A legjobban ismert és tanulmányozott a hormonnak az uterusra gyakorolt hatása és ezen a téren a hormont magát a gynaekologiában mint fontos gyógyítószert használják. A hormon valószínűleg az egész idegrendszer működését befolyásolja. A többi hormonra való hatását illetőleg, mint a legfontosabbat, az insulinra gyakorolt hatását említjük meg.

A hypophysis elülső lebbenyével nagyon kevés kutató foglalkozott. Extractióját *Robertson* dolgozta ki és e kidolgozás szabadalmát 1915-ben hozta nyilvánosságra. *Robertson* a szervet magát víztelenítő sókkal kiszárítja, forró alkohollal extrahálja és azután aetherrel kezeli, amiben a hatékony anyag feloldódik. Analyzisénél 4N : 1P arányszámot sikerült kimutatni, amely körülmény phosphatid természete mellett szól. A *Millon*-féle reagenssel positiv reactiót ad. Ezt az így nyert anyagot nevezi *Robertson tethelin*-nek, amely valószínűleg különböző lipoidok keveréke. Azonban 1920-ban *Lang* és *Evans* egy meg-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

lehetősen tiszta anyagot állítottak elő, amely a növekedést biztosan fokozza.

Zondeck és *Ascheim* 1928-ban a hypophysis elülső lebbenyének, illetőleg annak extractumának a női ivarszervekre kifejtett hatását mutatták ki. Rendkívül fontos, hogy a terhesek vizeletében ez az anyag már a terhesség kezdetén kimutatható és ezen észlelet alapján a fenti szerzők egy igen érzékeny, megbízható terhességi reactiót dolgoztak ki.

A mellékvesék (Glandulae suprarenales) és ezeknek hormonja: az adrenalin.

A mellékvesék belső secretiós jellegét először 1895-ben *Oliver* és *Schäfer* igazolták, akik egy a vérnyomást fokozó anyagot extraháltak a mirigyből.

Az adrenalin a chemiai és physikai értelemben vett legjobban ismert hormonok közé tartozik. Az adrenalint a mellékvesékből állítják elő, mégpedig azoknak abból a részéből, amely kaliumbichromattal a *Henle* által (1860) felfedezett barna szineződést adja és amelyet azóta a hozzátartozó többi miriggyel együtt *„chromaffin"* névvel jelölnek.

A mellékvese megfelelő szöveteit először is felaprítják és azután forrponton higított ecetsavval kivonatolják. Majd átszűrik és a szűrletet alkohollal elegyítik, azután újból átszűrik, a szűrletet ismét besűrítik és O kizárása mellett ammoniát adnak hozzá, amire a hormon kikristályosodik. Így kb. 118 kg mellékveséből 125 gr kikristályosítással kitisztított adrenalint nyernek.

Az adrenalin szerves bázis és vízben 1 : 10.000 arányban oldódik. Szerves oldóanyagokban oldhatatlan, savak hatására vízben oldható sók képződnek belőle. Alkálikus közegben elbomlik, savanyúban azonban állandó, különösen conserválószerek jelenlétében.

Egyébként az adrenalin meglehetősen erős reducáló hatással bír és vizes oldatában könnyen oxydálható. Savanyú oldatban stabilitása akkor kezdődik, ha p_H értékei 5-nél kisebbek. A levegő O_2-je rendkívül hamar megtámadja és oxydálja.

Constitutióját *Förth, Abel* és *Friedmann* (1898—1900) derítették fel, akik szerint az adrenalin egy *l* methylaminoaethanolpyrokatechin. Képlete: $(OH)_2C_6H_3—CHOHCH_2—NH—CH_3$. Mesterséges synthezisét *Stolz* (1903) dolgozta ki, amelynek lényege röviden a következő: Ha chloracetopyrokatechinre methylamin hat, keletkezik egy ketobázis, az adrenalon, amelyet re-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

ductio útján a neki megfelelő alkohollá, az adrenalinné lehet változtatni.

A mesterséges adrenalin annyiban különbözik a természetestől, hogy az előbbi optikailag inactiv. *Flächer* (1908—1909) mesterséges úton két optikai isomerjét, az *l* és *d* adrenalint is előállította.

A sósavas synthetikus *l* adrenalin a *„suprareninum hydrochloricum"* néven használt gyógyszer, amely 1 : 1000 oldatban van a kereskedelemben; sósavval teszik tartóssá. A kereskedelmi árú p_H -ja a sósav hozzáadása következtében 2—5 között szokott váltakozni, ami természetesen pharmakologiai hatását is befolyásolja, sőt nagyon sok készítményben emellett a szintén nagyon erősen ható konzerváló szert, a chloretont*) is megtaláljuk. Az *l* adrenalin physiologiai hatása általában sokkal erősebb, mint a *d* adrenaliné, így az *l* adrenalin a vérnyomást 12—15-ször erősebben emeli, mint a *d* adrenalin. Az adrenalin teljes oxydatiójánál egy barnásfekete, vízben oldhatatlan pigment képződik, amelynek chemiai viselkedése a melaninnal egyezik. Ezt a melaninképződést a ferment hatása nagyon meggyorsíthatja.

Az adrenalin keletkezése a szervezetben még nem áll teljesen tisztán előttünk. Azok a kísérletek, amelyek arra irányultak, hogy az adrenalinnak tyrosinból való keletkezését beigazolják, egyelőre nem sikerültek. Ugyanis teljesen eredménytelen maradt minden olyan törekvés, amely arra irányult, hogy a mellékvesék szétzúzása által előállított pépből tyrosin hozzáadásával adrenalint állítsanak elő. Rendkívül érdekes, hogy a dioxyphenylalanin valószínűleg az építőköve, azonban ezt az anyagot eddigelé csak a babból (Vicia faba) és cserebogárszárnyakból sikerült előállítani. Keletkezik azonfelül tyrosinból is a *tyrosinase* hatására. Jellemző sajátsága az adrenalinnak, hogy egy sereg chemiai anyaggal érzékeny és könnyen kimutatható színreactiót ad. E színreactiók megitélésénél azonban rendkívül óvatosaknak kell lennünk, miután ugyanazok nem jellemzők az adrenalin molekulákra, hanem más pyrokatechinderivatokkal is ezeket a reactiókat szolgáltatják.

A kolorimetrikus adrenalin reactiók közül tájékozásul álljanak itt a következők:

1. Jódreactio vörös szineződést ad, érzékenysége 1 : 2,000.000.
2. Jódsavreactio szintén vörös szineződést ad, érzékenysége 1 : 5,000.000.

*) Acetonchloroform $(CH_3)_2COH—CCl_3$.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

3. Vulpianreactio: Az adrenalin híg vaschlorid oldattal gyenge savanyú közegben smaragdzöld színt, alkálikus közegben pedig carminvörös színt ad. Erősebben savanyú reactio gátolja a színképződést. *Wischo* eljárása szerint ez a reactio 1 : 10,000.000 higításban is használható.

4. Bichromatreactio, amely abban áll, hogy a kaliumbichromatot az adrenalin sötétbarna CrO_2-dá reducálja. Nem specifikus reactio, miután az adrenalin pharmakologiailag hatástalan rokonai, így pld. a dioxyphenylalanin is adják.

5. A phosphorwolframsavas reactio szintén nem jellemző, miután pld. a húgysav a phosphorwolframsavat szintén reducálja. Érzékenysége 1 : 200.000.

6. A sublimatreactio. $HgCl_2$ melegben az adrenalin gyors oxydatióját idézi elő, miközben pirosszínű lesz. A sublimatreactio jódsavval és sulfanilsavval combinálva a reactio érzékenységét 1 : 50,000.000 fokozza.

Az adrenalin spectrumára jellemző, hogy a spectrum ultraibolya részében elnyelési csíkot mutat.

A most tárgyalt chemiai eljárások — amint már említettük — nem teljesen jellemzők, miután ezeket a reactiokat más, az adrenalinnal rokon, de vele nem egyező physiologiai hatást kiváltó vegyületek is mutatják. Ezért újabban mindjobban terjednek azok az eljárások, amelyek az adrenalint biologiai úton, mégpedig állatkísérletekkel mutatják ki.

Az adrenalin per os majdnem hatástalan. Physiologiai hatásaira jellemző, hogy a sympatikus idegek végződéseit izgatja és ezért a vérnyomást fokozza, a véredények falait szűkíti, a szívműködést fokozza, a bélmozgást gátolja, a szempupillát tágítja, azután fokozza a glykogen cukorrá való átalakulását, azért az adrenalin cukorvizeléshez vezet.

Meg kell még jegyeznünk, hogy a kéregállomány minden valószínűség szerint szintén nagyon fontos hormont termel, de ezt még nem ismerjük. Tény az, hogy a kéregállomány kiírtása, vagy hypofunctiója igen súlyos tüneteket vált ki, amelyek adrenalinnal nem gyógyíthatók. Ez az ú. n. *Addison*-kór.

A nemi szervek mirigyeinek belső elválasztása.

1. A hím nemi szervek hormonjai. A hormonkutatásnak ez a része különösen a legújabb időben *Steinachnak* feltűnést keltő kísérletei alapján különös érdeklődés tárgyát képezte. Amint a vizsgálatok mutatják, a hím nemi szervek hormonjainak kiválasztó sejtjei nem a tulajdonképeni értelemben vett csirasejtek, hanem az ezektől morphologiailag különböző és közbenső sejteknek nevezett sejtelemek. *Steinach* klasszikus kí-

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

sérletei azt bizonyították be, hogyha sikerül operativ beavatkozással ezeket a közbenső sejteket fokozottabb kiválasztásra ingerelni, úgy ezáltal természetesen ezeknek a hormonképződése és e hormonoknak a nemi életre gyakorolt hatása is intenzivebbé lesz.

Idevonatkozólag rendkívül sok vizsgálat és kutatás van folyamatban, amelyek még nem vezettek olyan eredményekhez, hogy a kérdést véglegesen lezártnak lehetne tekinteni.

Minthogy a hím nemi hormonnak tiszta chemiai előállítása még nem sikerült, így természetesen ennek specifikus különleges functiói sincsenek teljesen tisztázva. A hím nemi hormonkutatás azért nem tud eredményhez vezetni, mert kimutatására nincsen megfelelő biologiai eljárásunk.

Itt csak tájékozásul említjük meg, hogy *Wrede* újabban a hormonból egy *spermin*-nek nevezett anyagot isolált, amelynek képlete $C_{10}H_{26}N_4$ és amely anyagot *Wrede* synthetikus úton is előállította. Mint a kísérletek mutatják, a spermin nem azonos a hím sexuális hormonnal.

2. A női sexuális hormon. A női nemi hormont a legnagyobb valószínűség szerint a Corpus luteum termeli. A következőkben ezt a hormont *ovarial hormon* névvel fogjuk jelölni. Az ovarial hormonra vonatkozó kutatások bizonyos mértékben több és jobb eredménnyel zárultak, mint a hím nemi hormonra vonatkozó vizsgálatok. A hormon hitelesítésére szintén megfelelő eljárások vannak ma már kidolgozva, amelyek még kellő kritikai bírálat mellett is megállják helyüket.

Újabban két amerikai kutató, *Allen* és *Doisy* dolgoztak ki egy megfelelő quantitativ eljárást, amelynek lényege a következő: A szérumnak azt a legkisebb mennyiségét, amely képes arra, hogy egy kiherélt egérnek a teljes termőképességét visszaadja, *egéregységnek* nevezik.

A hormon tiszta előállítására rendkívül sok kísérlet és vizsgálat látott napvilágot, azonban eddig még nem sikerült a hormont teljesen és tisztán előállítani és természetesen még kevésbé sikerült annak chemiai összetételét felderíteni. A Corpus luteumon kívül az ovarial hormon még a Placentában is előfordul.

Eddig a következő hatásos anyagokat állították elő:

Fellner placentából és ovariumból egy lipoidszerű anyagot nyert. *Seitz* és *Wintz* corpus luteumból egy luteolipoidot és egy lipamint készítettek. *Hermann* pedig a corpus luteumból és a placentából egy igen hatásos anyagot állított elő, amely állítólag egy cholesterin származék; bruttoképlete $C_{22}H_{25}O_2$.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Legfontosabbak a *Beidel*-féle *hormovar*, a *Zondeck*- és *Ascheim*-féle *folliculin*, amely vízben oldódó anyag, nem lipoid; indolderivatum, phosphorsavat tartalmaz, de fehérjementes. Placentából és ovariumból készül. Főleg pedig a *Laqueur*-féle *menformon*, amely fehérje-, N-, P- és cholesterinmentes, zsírban, olajban és vízben oldódik, nem lipoid, dialyzálható, hővel, savval és lúggal szemben igen ellenálló anyag, amely 1/1000 mg-ban egy egységet tartalmaz.

Valószínű, hogy több női hormon van, amelyek más és más nemi functiókat szabályoznak.

Csak egészen röviden óhajtunk rámutatni azokra a jelentős kérdésekre, amelyek a hím és női nemi hormonok közötti összefüggést derítették ki, de amelyeknek a részleteire itt természetesen nem térhetünk ki. Hasonlóképen az újabb vizsgálatok szerint úgylátszik, hogy a vitaminok és a nemi hormonok között szintén határozott összefüggések vannak.

Mint különleges eredményt kell megemlítenünk, hogy *Loewenek* (1925—1926) sikerült egy általa kidolgozott eljárással növényekből egy olyan anyagot előállítani, amely az ovarial hormonhoz hasonló hatással bír.

Hypothetikus hormonok.

A thymus hormonja. A thymus mirigy által kiválasztott hormon chemiai természetére vonatkozó ismeretek annyira hiányosak, hogy ennek a hormonnak chemiai és physikai természetét, minthogy tisztán előállítani még nem sikerült, világosan még nem is ismerjük. Itt egészen röviden csak a thymus mirigynek a növekedésre gyakorolt hatására mutatunk rá, anélkül, hogy ennek a tisztán physiologiai hatással bíró életfolyamatnak részletes tárgyalásával foglalkoznánk.

Az epiphysis (Corpus pineale). Ennek a szervnek a hormonja sincsen még chemiai és physikai értelemben kellőleg megvizsgálva, sőt physiologiai functiója sincs még teljesen felderítve. Az eddigi és legújabb vizsgálatok alapján úgy látszik, hogy a mirigy által kiválasztott hormon elsősorban az állati test általános növekedésére és ezekkel együtt a nemi szervek kifejlődésére van bizonyos hatással.

Befejezésül megemlítjük, hogy a cholint egyes szerzők szintén mint hormont fogják fel. Idevonatkozólag azonban a nézetek még nincsenek teljesen tisztázva.

Végül a teljesség kedvéért rámutatunk arra is, hogy az újabb kutatások során még egy sereg szervvel kapcsolatban tételezik fel hormonoknak a kiválasztását, illetőleg létezését, amely hormonokat eddig chemiailag, physiologiailag nem sikerült biztosan kimutatni. Ezek a szervek: a szív, azután a gyomor nyálkahártyája (állítólagos hormonjának neve gastrin), a vékonybél nyálkahártyája (állítólagos hormonja a secretin), azután a lép,

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

a máj, a nyálkahártya, sőt újabban még a vakbelet is vizsgálat tárgyává tették hormonképződés szempontjából.

A növényi hormonok.

Az eddigiekben az emberi és állati szervezet hormonjaival foglalkoztunk, reá kell azonban mutatnunk arra, hogy az irodalom megemlékezik olyan kutatásokról is, amelyek azt célozzák, hogy a növények életfolyamatainál az ott kétségkívül szerepet játszó hormonokat kutassák fel. Természetesen a növényi hormonok terén a kísérletek és kutatások még a legkezdetlegesebb stádiumban vannak úgy, hogy ezek a vizsgálatok még nagyon messze vannak attól, hogy a vizsgálatok tárgyát képező, egyelőre hypothetikus természetű hormonokat chemiai és physikai értelemben vett exactsággal isolálják és kimutassák. A kísérletek egyelőre csak odairányulnak, hogy a növényi hormonok létezését physiologiai úton tegyék valószínűvé. A legfontosabb kutatásokat e téren *Haberlandtnak* köszönhetjük, akinek az összeállítása szerint az eddigi kutatások alapján a növények életfolyamatainál a következő hormonok létezését lehet feltételezni:

1. A sebhormonok, illetőleg nekrohormonok, amelyek megsértett sejtek plazmájából keletkeznek és a seb gyógyulását előidéző szövetek kifejlődését idézik elő, illetőleg gyorsítják.

2. A háncsrész hormonjai, amelyek úgylátszik a növényekben lefolyó sejtosztódásokhoz feltétlenül szükségesek.

3. Az embryonális, illetőleg merisztematikus szövetek hormonjai, amelyek szintén az ezekből a szövetekből sejtosztódás útján keletkezett új szövetek sejtosztódási folyamatainál játszanak fontos szerepet.

Mindenesetre az állati és növényi hormonok között nemcsak chemiailag, hanem már keletkezési helyük szerint is nagy különbség van. Amíg ugyanis az emberi és állati hormonokat topographikusan élesen elhatárolt szöveti felületek választják ki, addig a növényi hormonok úgylátszik incidentaliter a növények legkülönbözőbb élő sejtjeiben, illetőleg szöveteiben vehetik eredetüket.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Pótlások.*)

Az isomeria fejezethez (20. oldal).

Ha a tautomer test a két lehetséges változatnak csak az egyikében ismeretes és a szerkezete is meg van adva, akkor az ilyen vegyület *pseudomer*. Ha azonban a vegyület csak egy változatban ismeretes, de a szerkezete még nincs tisztázva és alkylleszármazottak a szerkezetről felvilágosítást nem adhatnak, akkor *kryptomeriával* állunk szemben. A HCN és a chinonoxim példa erre.

Az asymmetrikus carbonium elmélethez (55. oldal).

Az asymmetrikus carbon atomhoz hasonlóan viselkedik az ötértékű N atom, amelynél az optikai activitás akkor következik be, ha az öt vegyértéket öt különböző gyök köti le. Ilyen vegyület a methyl-aethyl-propyl-isobutyl-ammoniumchlorid $N(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)(C_4H_9)Cl$, azután *d, l* propyl-benzyl-phenyl-methyl-ammoniumjodid. A háromvegyértékű N is alkothat stereoisomer vegyületeket, de eddig még nem sikerült egy ilyen vegyületet optikailag activ alakban elkülöníteni.

A d glycoséhez (174. oldal).

Haworth munkái alapján a *d* glycoséban az α és β modificatioban az O-hid az 1—5, a γ glycosénál az 1—6 carbon atomok között tételezhető fel.

A fructoséhez (183. oldal).

A fructosénál az O-hidat a 2—6 carbon atomok között tételezik fel.

A saccharoséhez (189. oldal).

Haworth legújabb munkái alapján a nádcukorban, a fructoséban az O-hidat 2—5 carbon atomok között kell feltételeznünk, míg a glycoséban az O-hid 1—5 carbon atomok között van.

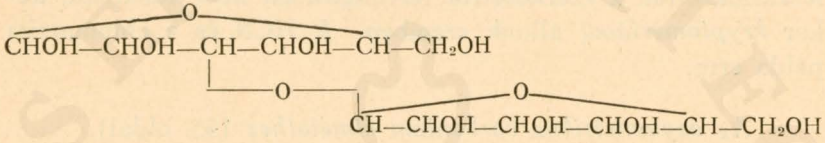
*) E cím alatt azon változásokat tárgyaljuk, amelyek a nyomtatás ideje alatt merültek fel s amelyek a vonatkozó tudományos irodalomban azóta leközöltettek.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Pictet és *Vogel* felfedezései igazolva vannak és a nádcukor synthetikus előállítása biztosítva van. A nádcukor synthetikus előállításánál először γ tetraacetyl-fructosét és tetraacetyl-*d*-glycosét készítenek. E két vegyületet olymódon condensálják, hogy P_2O_5 segítségével vizet választanak le belőlük, miáltal a nádcukor pentaacetyl leszármazottja keletkezik, amelyből elszappanosítással leválnak az acetylgyökök és nádcukor képződik.

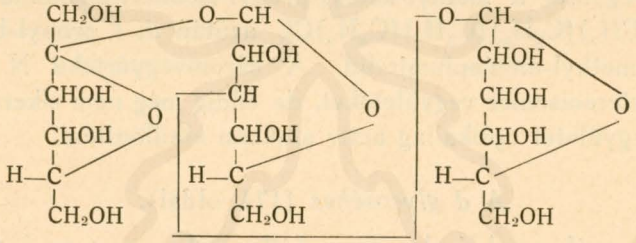
A melibioséhez (196. oldal).

A melibiose szerkezetét *Zemplén Géza* tisztázta; e szerint a melibiose 1 -*d*-galactosido-3-*d*-glycose:



A raffinoséhez (197. oldal).

Zemplén Géza munkái alapján a raffinose szerkezete a következő:



A cellulose structurájához (209. oldal).

A cellulose *Mayer* és *Mark* szerint egy fővegyérték láncot képez, amely lánc 40 glycosegyökből épült fel. A glycosegyökökben az 1—5 hid fordul elő és egymás között 1—4 állásban kapcsolódnak β glycosid módra. 40—60 ilyen fővegyérték lánc egymással párhuzamosan fekszik és azokat micelláris erők kötik össze a cellulose részecskévé. Az említett szerkezet a cellulose kristályos részére vonatkozik és röntgenvizsgálatok támogatják.

A ligninhez (223. oldal).

Wedekind szerint a lignin két cyclohexangyűrűből áll, amelyek három hydrált furan- és két cyclohexangyűrűből állanak.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

A könyv megírásánál felhasznált fontosabb forrásmunkák jegyzéke.

Poulsson, E.: „Lehrbuch der Pharmakologie". 1928. Hirzel, Leipzig.

Brigl, P.: „Die chemische Erforschung der Naturfarbstoffe". 1921. Vieweg u. Sohn, Braunschweig.

Schmidt, Julius: „Syntetisch-organische Chemie der Neuzeit". 1926. Vieweg u. Sohn, Braunschweig.

Oppenheimer, Carl: „Grundriss der Physiologie", I. Biochemie. 1925. Georg Thieme, Leipzig.

Euler, Hans: „Chemie der Enzyme". 1927. Bergmann, München.

Willstätter, R. und Stoll, R.: „Untersuchungen über Chlorophyll". 1913. Springer, Berlin.

Oppenheimer, Carl: „Die Technologie der Fermente". 1929. Georg Thieme, Leipzig.

Hägglund, Erik: „Holzchemie". 1928. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig.

Schmidt, Julius: „Jahrbuch der organischen Chemie". Jahrgang 1923, 1924, 1925, 1926. Wisssenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart.

Wedekind: „Organische Chemie". 1926. Ferdinand Enke, Stuttgart.

Harries, Dietrich: „Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten. 1919. Berlin, Julius Springer.

Karrer, P.: „Polymere Kohlenhydrate". 1925. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft.

A. W. van der Haar: „Anleitung zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der Monosaccharide und Aldehydsäuren". 1920. Berlin, Gebrüder Borntraeger.

Riviere, Clement: „Die Zellulose". 1923. Berlin, Julius Springer.

Dr. J. J. L. van Rijn: „Die Glycoside". 1900. Berlin, Gebrüder Borntraeger.

Trier, Dr. Georg: „Chemie der Pflanzenstoffe". 1924. Berlin, Gebrüder Borntraeger.

Elsner, Bunbury: „Die trockene Destillation des Holzes". 1925. Julius Springer, Berlin.

Fodor, Andor: „Das Fermentproblem". 1922. Steinkopf, Leipzig.

Henle, Wilhelm: „Anleitung für das org.-chemische Praktikum". 1921. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig.

Gattermann: „Die Praxis des organischen Chemikers". 1925. Leipzig, Berlin, Walter de Gruyter u. Comp.

Hagers: „Handbuch der pharmazeutischen Praxis". 1925. Berlin, Julius Springer.

Tillman, J.: „Lehrbuch der Lebensmittelchemie". 1927. Bergmann, München.

Funk, Casimir: „Die Vitamine". 1924. Bergmann, München.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Oppenheimer, Carl: „Organische Chemie". 1928. Georg Thieme, Leipzig.
„Handbuch der normalen und pathologischen Physiologie". V. Band. 1928. Berlin, Julius Springer.
Trendelenburg, Paul: „Die Hormone". 1929. Berlin, Julius Springer.
Geiger Jenő dr.: „A normális és patológiás cukoranyagforgalom mechanizmusáról". Therapia 1928. évi 18. számából.
Bauer, Julius: „Innere Sekretion. 1927. Berlin, Julius Springer.
Houben: „Die Methoden der organischen Chemie". I., II., III., IV. Leipzig, Georg Thieme.
Abderhalden: „Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden". Abteilung I. Chemische Methoden, Teil 9, 5, 2, 1, 7, 3, 8, 10, 6, 4.
Beilstein, Prager, Jacobsohn: „Organische Chemie". Band I., II., IV., IX., III., XI., VI., VIII., VII., XII., V., X.
Pringsheim: „Zuckerchemie". 1925. Leipzig, Akademische Verlagsgesellsch.
Ost, H.: „Lehrbuch der chemischen Technologie". 1926. Leipzig, Dr. Max Jänecke, Verlagsbuchhandlung.
Kürschner, Karl: „Zur Chemie der Ligninkörper". 1925. Stuttgart, Ferdinand Enke.
Holleman: „Lehrbuch der organischen Chemie". 1927. Berlin, Leipzig, Walter de Gruyter u. Comp.
Benecke, Karsten: „Lehrbuch der Pharmakognosie". 1928. Jena, Gustav Fischer.
Diels, Otto: „Einführung in die organische Chemie". 1929. Leipzig, J. J. Weber.
Paul Karrer: „Lehrbuch der organischen Chemie". 1928. Georg Thieme, Leipzig.
Schmidt, Julius: „Lehrbuch der organischen Chemie". 1929. Enke-Verlag, Stuttgart.
Rosenthaler, Dr. L.: „Der Nachweis organischer Verbindungen". 1923. Enke-Verlag, Stuttgart.
Hess, Kurt: „Die Chemie der Zellulose und ihrer Begleiter". 1928. Leipzig. Akademische Verlagsgesellschaft.
Hanslian, Rudolf: „Der chemische Krieg". 1927. Berlin, E. Mittler u. Sohn.
Meyer, Julius: „Der Gaskampf und die chemischen Kampfstoffe". 1926. Hirzel, Leipzig.
Oppenheimer: „Lehrbuch der Enzyme". 1927. Leipzig, Georg Thieme.
Baumgärtel, T.: „Grundriss der theoretischen Bakteriologie". Berlin, 1924.
Bergey's Manuel of Determinative Bacteriology. London, 1926.
Buchanan, R. E.: „General Systematic Bacteriology". Baltimore, 1925.
Buchanan and *Fulsner:* „Physiology and Biochemistry of Bacteria. Baltimore, 1925.
Fuhrmann, F.: „Einführung in die Grundlagen der technischen Mykologie". Jena, 1926.
Greaves: „Bacteria in Relation to Soil Fertility. London, 1926.
Henneberg W.: „Handbuch der Gärungsbakteorologie". Berlin, 1926.
Lafar, F.: „Handbuch der technischen Mykologie". Jena, 1904—1906.
Lieske, R.: Allgemeine Bakterienkunde. Berlin, 1926.
Löhnis, F.: „Vorlesungen über landwirtschaftliche Bakteriologie, Berlin, 1926.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Rippel, A.: „Vorlesungen über theoretische Mikrobiologie. Berlin, 1927.
Russel, E. J.: „The Microorganisms of the Soil". London, 1923.
Thaysen and *Bunker:* „The Microbiology of Cellulose, Hemicellulose, Pectin and Gums". London, 1927.
Waksman, S. A.: „Principles of Soil Microbiology. Baltimore, 1927.
Hager: „Handbuch der pharmazeutischen Praxis". J. Springer, Berlin, 1925.
Abderhalden: „Biochemisches Handlexikon". J. Springer, Berlin, 1911—1924.
Heiter: „Handbuch der experimentellen Pharmakologie". J. Springer, Berlin, 1927.
Abderhalden: „Lehrbuch der physiologischen Chemie". Urban u. Schwarzenberg, Wien, 1923.
Bethe—Bergmann: „Handbuch der normalen und path. Physiologie". J. Springer, Berlin, 1927—1929.
Oppenheimer: „Handbuch der Biochemie". G. Fischer, Jena, 1924—1927.
Fränkl: „Arzneimittelsynthese". J. Springer, Berlin, 1921.
Wehmer: „Die Pflanzenstoffe". G. Fischer, Jena, 1929.
Babkin: „Die äussere Sekretion der Verdauungsdrüsen". J. Springer, Berlin, 1928.
Czapek: „Biochemie der Pflanzen". 1913—1921.
Edlbacher: „Die Strukturchemie der Aminosäuren und Eiweisskörper". F. Deuticke, Leipzig, 1927.
Kossel: „Protamine und Histone". F. Deuticke, Leipzig,1929.
Kostytschew: „Lehrbuch der Pflanzenphysiologie". J. Springer, Berlin, 1926.
Abderhalden: „Lehrbuch der Physiologie". Urban u. Schwarzenburg, Wien, 1927.
Kostytschew: „Pflanzenatmung". J. Springer, Berlin, 1924.

MÉM. SZOMBATHELYI ÁLLAMI ERDŐRENDEZŐSÉG
238
Szombathely

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Betűsoros tárgymutató.

Abietinsav 420.
Achrodextrin 202.
Acetaldehyd 66.
Acetamid 112.
Acetanilid 348.
Acetat műselyem 213.
Acetatok 76.
Acetecetester 133.
Acetecetsav 133.
Acetylcellulose 212.
Acetylchlorid 109.
Acethylen 40.
Acethylen szénhydrogének 38.
Aceton 70.
Acetophenon 377.
Aconitin 486.
Aconitsav 146.
Acridin 461.
Acridinsárga 461.
Acridinnarancs 461.
Acrolein 118.
Acrolein 67.
Adamkiewicz-féle reactio 294.
Additio 24.
Adenin 273.
Adonit 125.
Adrenalin 234.
Adrenalin 388.
Adrenalin 526.
Aerob cellulosebontó stb. 216.
Aesculin 491.
Aethan 33.
Aetherek 85.
Aetherikus olajok 415.
Aethioporphyrin 443.
Aethylaether 85.
Aethylalkohol 51.
Aethylbenzol 341.
Aethylchlorid 43.
Aethyljodid 43.
Aethylmustárolaj 261.
Aethylkénsav 88.
Aethylsulfid 87.
Aethylen 37.
Aethylenbromid 44.
Aethylenchlorid 44.
Aethylenglycol 115.
Alanin 278.
Albuminok 296.
Albumosok 304.
Aldehyd- és ketonalkoholok 154.
Aldehydek 61.
Aldehydrasék 505.
Aldohexosék 174.
Aldol condensatió 232.
Alifás vegyületek 26.
Alizarin 437.
Alizarinnarancs 439.
Alkaloidák 470.
Alkoholok 46.
Alkoholdehydrasék 505.
Alkoholerjedés 179.
Alkoholerjedés 235.
Alkylgyökök 105.
Allen 39.
Allodulcit 128.
Allonyálkasav 255.
Alloxan 270.
Allylalkohol 59.
Allylen 41.
Allylmustárolaj 261.
Allylsulfid 60.
Almasav 143.
Aluminium acetat 78.
Alycyklusos vegyületek 329.
Amidase 501.
Amidol 367.
Amidophenol 360.
Aminoazobenzol 357.
Aminoazobenzol festékek 357.
Aminoazobenzol sulfosavak 358.
Aminobenzoesav 380.
Amino cukrok 186.
Aminoecetsav 277.
Aminophenol 367.
Aminophenolok 367.
Aminosavak 275.
Aminok 101.
Amphoter elektrolytek 289.
Ampholytek 289.
Amygdalase 493.
Amygdalin 493.
Amylase 500.
Amylalkohol 55.
Amylocoagulase 200.
Amylodextrin 202.
Amylopektin 200.
Amylose 200.
Anetol 382.
Anhalonidin 482.
Anhydrobiose 187.
Anhydrocukrok 185.
Anilin 347.
Anilinkék festék 428.
Anilinsárga 357.
Anisol 375.
Anthocyanok 469.
Anthracen 434.
Anthrachinon 436.
Antipyrin 450.
Apigenin 466.
Apiose 162.
Apomorphin 484.
Aquinit 104.
Arabanok 228.
Arabinose 164.
Arabit 125.
Arabonsav 253.
Araboxylanok 228.
Arbutin 490.
Arecaidin 475.
Arecolin 475.
Arginin 283.
Arginase 264.
Aromás aetherek 375.
Aromás aldehydek 375.
Aromás alkoholok 374.
Aromás alkoholsavak 390.
Aromás aminok 346.
Aromás arzénvegyületek 362.
Aromás cyanidek 381.
Aromás ketonok 377.
Aromás oxyaldehydek 386.
Aromás vegyületek 330.
Aromás vegyületek három benzolgyűr. 434.
Arsacetin 362.
Arsenolbenzol 362.
Arsinek 105.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Asparagin 280.
Asparaginase 501.
Asparaginsav 280.
Asphalt 31.
Aspirin 390.
Assimil. coefficiens 248.
Asymmetrikus carbonium 55.
Atoxyl 362.
Atropasav 384.
Atropin 477.
Aurin csoport festékei 428.
Autogenhegesztés 40.
Auxochromgyök 356.
Avenin 298.
Azobenzol 350.
Azofestékek 355.
Azoxybenzol 350.
Ákácmagolaj 98.
Állandó dextrin 202.
Állati származékok, zsírok és olajok 98.

Balzsamok 420.
Barbitursav 270.
Benzaldehyd 375.
Benzamid 380.
Benzilamin 349.
Benzidin 424.
Benzin 29.
Benzoegyanta 422.
Benzoesav 378.
Benzoe leszármaz. 379.
Benzol 340.
Benzolhalogen vegyületek 342.
Benzolmonosulfosav 361.
Benzol származékok 330.
Benzol szénhydrogenek 337.
Benzonitril 381.
Benzophenon 377.
Benzopurpurin 425.
Benzoylchlorid 379.
Benzoylhangyasav 398.
Benzylalkohol 374.
Benzylchlorid 343.
Berberin 483.
Betain 278.
Biborcsiga festék 456.
Bicyklusos terpenek 409.
Bicyklusos terpenalkoholok és ketonok 410.
Bilirubin 444.
Biliverdin 444.
Biose 162.
Biuret reactió 293.
Bor 54.
Borkősav 146.
Borkősavak stereoisomeriája 149.
Borneol 410.
Borneolkámphor 410.
Borostyán 422.
Borostyánkősav 140.
Borókaolaj 417.
Bőrcserzés 395.
Brazilein 468.
Bromaceton 71.
Bromecetsavas aethylester 91.
Bromelin 503.
Bromoform 45.
Brucin 485.
Butanon 71.
Butylalkohol 55.
Buthylen 38.
Butyratok 79.
Bükkmagolaj 97.

Cadaverin 103.
Calciumcyanamid 262.
Calciumfructosat 184.
Cantharidin 412
Capronsav 80.
Caprinsavas aethylester 91.
Caprylsavas aethylester 91.
Capsaicin 473.
Caramel 156.
Carbamid 264.
Carbamidsav 263.
Carbazid 266.
Carbazol 456.
Carbohydrase 499.
Carbolsav 364.
Carbolygase 506.
Carboxyl csoport 72.
Carboxylase 506.
Carminsav 440.
Carnaubaviasz 92.
Carotin 444, 447.
Carvon 409.
Catechin cserzőanyagok 397.
Cefre 52.
Cellit 212.
Cellobiase 215, 499.
Cellon 212.
Cellosan 209.
Cellulase 214, 501.
Celluloid 212.
Cellulose 208.
Cellulose biochemiája 214.
Cellulosecsoportbeli polysaccharidok 208.
Cellulose gazdasági jelentősége 222.
Cellulosenak gombák által való bontása 218.
Cellulosenak fermentek által való bontása 221.
Cephalin 123.
Cerotinsav 83.
Cerylalkohol 59.
Cethylalkohol 59.
Cetvelő 92.
Chardonetselyem 212.
Chellidoniumsav 464.
Chermessav 440.
Chinasav 403.
Chinhydron 371.
Chinin 481.
Chinit 401.
Chinizarin 437.
Chinolin 459.
Chinolinsárga 460.
Chinonok 371.
Chinoxalin 463.
Chitin 230.
Chloraceton 71.
Chloral 67.
Chlorcyan 259.
Chloroform 44.
Chlorophyll 444.
Chlorophyllin 445.
Chlorophyllase 445, 499.
Chlorpikrin 104.
Cholin 116.
Cholesterin 423.
Cholsavak 424.
Chondroglycoproteidek 303.
Chondrosamin 186.
Chrizamin 425.
Chromon 465.
Chrysarobin 440.
Chrysen 441.
Chrysin 456.
Chrysoidin 358.
Chymase 503.
Cibabibor 456.
Cibakék 456.
Cinchonin 482.
Cineol 408.
Cis alak 142.
Citraconsav 143.
Citral 68.
Citromolaj 417.
Citromsav 152.
Clupein 301.
Cocain 479.
Codein 484.
Coffein 273.
Colophonium 421.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Colchicin 485.
Condensált cserzőanyagok 397.
Condensatio 25.
Conglutin 297.
Conhydrin 474.
Coniferin 491.
Coniferylalkohol 383.
Coniin 473.
Copaivabalzsam 421.
Corydalin 483.
Cukorsav 254.
Cukorszerű polysaccharidok 186.
Cukrok 154.
Cukrok mennyiségi meghatározása 197.
Cumarin 384.
Cumarinsav 384.
Cumaron 456.
Cuprein 480.
Cushygrin 476.
Cyanamid 262.
Cyanamidok 262.
Cyanhydrogensav 256.
Cyanidin 469.
Cyanidok 106, 257.
Cyankalium 257.
Cyansav 258.
Cyansavas ammonia 259.
Cyanursav 259.
Cyanvegyületek 255.
Cyklooktatetraen 330.
Ciklusos vegyületek 329.
Cymol 341.
Cyprinin 301.
Cystin 283.
Cytisin 486.
Cytosin 274.
Citronellol 60.
Cseresznyegummi 229.
Csersavak 392.
Csiriz 199.
Csontzsír 99.

Damascenin 473.
Decylaldehydek 67.
Delphinidin 469.
Denitrificatio 322.
Depsid 392.
Depsidek 396.
Desmolasék 504.
Desmotrop vegyületek 21.
Desoxycukrok 186.
Destillatio 4.
Dextrin 156, 201.
Diaethyl-kénsav 88.
Diaminoazobenzol 357.
Diamylose 196.
Diamylose typus 187.
Diastase 201.
Diazo sók 352.
Diazoniumchlorid 355.
Diazoniumnitrat 355.
Diazonium sók 352, 355.
Diazoniumsulfat 355.
Diazo vegyületek 351.
Dichlordiaethylsulfid 87.
Dicyan 255.
Digallussav 392.
Digitalein 492.
Digitalin 492.
Digitonin 492.
Digitoxose 186.
Digitoxygenin 492.
Digitoxyn 492.
Diglican 196.
Diglycosan 196.
Dihalogenek 44.
Dihydrobenzol 402.
Dimethylamin 103.
Dimethylanilin 348.
Dimethylsulfát 88.
Dinitrobenzol 345.
Dinitronaphtalin 432.
Dinitronaphtol 433.
Dioxyanthrachinon 437.
Dioxysavak 391.
Dioxytoluolok 370.
Dioxyndol 453.
Dióolaj 98.
Dipenten 405.
Diphenyl 424.
Diphenylamin 349.
Diphenylarsinchlorid 362.
Diphenylarsincyanid 362.
Diphenylmethan 426.
Dippelolaj 442.
Disaccharidok 186.
Dismutatio 238.
Dissazo festékek 425.
Dissimilatio 247.
Disszúgáz 40.
Diureidek 269.
Dulcit 128.
Durranó ezüst 260.
Durranó higany 122, 260.
Durranó sav 260.
Dynamit 122.
D. vitamin 242 (l. vitamin *D*).

Ebullioskopikus eljárás 18.
Ecetsav 76.
Ecetsavanhydrid 111.
Ecetsavas aethylester 90.
Ecetsavas amylester 91.
Ecetsavas erjedés 243.
Eder-féle oldat 138.
Edestin 297.
Egybázikus aldehyd- és ketonsavak 132.
Egybázikus diaminosavak 282.
Egybázikus egyértékű telített aromás savak 378.
Egybázikus ketonsavak 398.
Egybázikus monoaminosavak 277.
Egyértékű telített alkoholok 46.
Egyértékű phenolok 364.
Egyszerű fehérjék 296.
Ekrazit 366.
Elastin 300.
Elszappanosítási szám 95.
Emberi vérfestékek 443.
Emetin 486.
Empirikus képlet meghatározása 13.
Emulsin 500.
Enol 133.
Enol alak 22.
Enyv 300.
Eosin 430.
Epefestékek 444.
Epesavak 424.
Ephedrin 473.
Epicatechin 470.
Erepsin 295, 503.
Ergosterin 423.
Erjedés 235, 246.
Erlenmeyer jelenség 59.
Erythrit 124.
Erythrodextrin 202.
Erythrose 162.
Eserin 486.
Esterasék 498.
Esterek 88.
Eugenol 382.
Euglobulin 298.
Extractio 7.

Faggyú 98.
Fahéjaldehyd 383.
Fahéjalkohol 383.
Fahéjsav 383.
Fehér viasz 92.
Fehérjék 286.
Fehérjék bomlása 294.
Fehérjék decompositiója 318.
Fehérjék élettani szerepe 304.
Fehérjék felosztása 295.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Fehérjék kicsapása 292.
Fehérjék kimutatása 293.
Fehérjék structurája 291.
Fehling-féle oldat 148.
Fenyőgyanta 421.
Fenyőtűolajok 417.
Ferulasav 386.
Ferricyankalium 258.
Ferrocyankalium 258.
Félig száradó növényi olajok 97.
Fibringlobulin 298.
Fibrinogen 297.
Fibroin 300.
Fichtelit 441.
Firnis 51, 97.
Fischer-féle anhydroglycose 186.
Fisetin 456.
Flavon 465.
Fluoron 374.
Fluoren 425.
Fluorescein 429.
Formalaldehyd 65.
Formalin 65.
Formamid 112.
Formose 65.
Fractionálás 5.
Francia ecetgyártás 244.
Frangulin 439.
Fraxin 492.
Fructose 183.
Fuchsin 428.
Fucose 168.
Fucoxanthin 448.
Fumarsav 142.
Furan 448.
Furfurol 448.

Galactanok 228.
Galactose 180.
Galangin 467.
Gallussav 391.
Gaultheriaolaj 418.
Gazolin 29.
Gelatin dynamitok 122.
Gentiobiose 194.
Geraniol 60.
Gitin 492.
Glandulae parathyreoideae 523.
Gliadin 298.
Globin 301.
Globulin 296.
Glucovanilin 491.
Glucovanilinsav 491.
Glutamin 282.
Glutelin 299.
Glutemin 299.
Glutin 300.
Glycerin 117.
Glycerinsav 143.
Glycerose 162.
Glycogen 204.
Glykokoll 277.
Glycol 113.
Glycolaldehyd 162.
Glycolchlorhydrin 115.
Glycolsav 129.
Glyconsav 254.
Glycoproteidek 303.
Glycosamin 186.
Glycosan 185.
Glycose 174.
Glycosida gallussav 392.
Glycosidák 486.
Glyoxal 135.
Glyoxalin 451.
Glyoxalsav 132.
Grignard-reactio 50.
Grignard vegyületek 105.
Guajacol 369.
Guajakgyanta 422.
Guanidin 268.
Guanidin leszárm. 268.
Guanilsav 274.
Guanin 272.
Gulonsav 254.
Gummiarabicum 229.
Guttapercha 414.
Guvacin 475.
Guvacolin 475.
Gyantaalkohol 420.
Gyantasav 420.
Gyantaszappan 420.
Gyanták 419.
Gyapjúzsír 99.
Gyapotmagolaj 97.
Gyengefüstű lőpor 212.

Haematein 468.
Haematin 443.
Haematoporphyrin 443.
Haemin 444.
Haemocyanin 304, 444.
Haemoglobin 304, 443.
Halogenezett organikus savak 109.
Halogen phenolok 367.
Hangyasav 74.
Hangyasavas erjedés 243.
Hangyasavas methylester 89.
Hatbázikus aromás savak 399.
Hatértékű alkoholok 126.
Hatértékű egybázikus savak 253.
Hatértékű kétbázikus savak 254.
Hárombázikus négyértékű carbonsavak 152.
Háromértékű alkoholok 117.
Háromértékű egybázikus savak 143.
Háromértékű kétbázikus savak 143.
Háromértékű phenolok 372.
Helianthin 358.
Helyotropin 387.
Hemicellulase 501.
Hemicellulosek 227.
Heptamethylen vegyületek 330.
Heptan 33.
Heresó 136.
Heterocyklusos vegyületek 441.
Hexahydrocymol 407.
Hexamethylen leszármazottak 400.
Hexamethylen vegyületek 330.
Hexenol 59.
Hexose 168.
Hexosepentosanok 228.
Hexosephosphatase 505.
Hexylalkohol 58.
Hexylenaldehyd 68.
Hippursav 380.
Histon 301.
Hoffmann-cseppek 85.
Homolog sorok 28.
Hordein 298.
Hordenin 473.
Hormonok 518.
Hydantoin 266.
Hydantoinsav 266.
Húgysav 270.
Húgysavcsoport vegyületei 269.
Hydrastin 483.
Hydratcellulose 210.
Hydrazin szárm. 359.
Hydrazobenzol 351.
Hydrazon 159.
Hydroaromás carbonsavak 403.
Hydroaromás vegy. 400.
Hydrocellulose 210.
Hydrochinon 369.
Hydrogenfejlesztő bacteriumok 220.
Hydrolasék 498.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Hydrolyzáló csersavak 396.
Hydrolyzis 24.
Hydropectin 226.
Hydrophob kolloidok 289.
Hydrophyl kolloidok 289.
Hygrin 476.
Hyoscyamin 478.
Hypophysis 524.
Hypoxanthin 272.

Idaein 470.
Idit 127.
Idose 182.
Imidazol 451.
Indigófehér 455.
Indigókék 453.
Indoanilin 371.
Indol 451.
Indophenol 371.
Indoxyll 452.
Inosinsav 274.
Inosit 401.
Insulin 204, 250, 518.
Intramol. lélekzés 51.
Inulase 501.
Inulidok 207.
Inulin 183, 206.
Inulocoagulase 207.
Invertálás 189.
Invertase 189, 207.
Isatin 453.
Ismeretlen szerkezetű cserzőanyagok 397.
Isoamylalkohol 55.
Isoborostyánkősav 141.
Isobutylalkohol 55.
Isochinolin 461.
Isocyanidok 106.
Isocyansavas aethylester 259.
Isocyklusos vegyül. 329.
Isodiglycan 196.
Isolichenin 204.
Isomaltose 194.
Isomeria 20.
Isonicotinsav 458.
Isonitril 107.
Isopropylalkohol 54.
Isorhodeose 168.
Isotrehalose 188.
Isovajsav 80.
Isovaleriansavas isoamylester 91.
Istizin 439.
Izomproteinek 298.

Jodoform 45.
Jódbenzol 343.
Jódecetsavas aethylester 91.
Jódszám 95.
Juglon 434.

Kakaóvaj 98.
Kakodylchlorid 105.
Kakodyloxyd 105.
Kaliumacetat 78.
Kalium antimontartarat 148.
Kaliumoxalat 138.
Kamphan 410.
Kamphen 410.
Kanadabalzsam 421.
Kandiscukor 192.
Kaseinogen 302.
Kataforézis 289.
Katalasék 506.
Kaucsuk 413.
Kámphor 411.
Kámphor japán 411.
Kámphor mesters. 412.
Kámphorok 403.
Kávésav 385.
Kefir 242.
Keményitő 199.
Keratin 300.
Keserű mandulaolaj 418.
Keto 133.
Keto alak 22.
Ketohexosék 182.
Keton aldehydmutase 505.
Ketonok 68.
Kéntartalmú aminosavak 283.
Kéntartalmú cyanvegyületek 261.
Kéntartalmú szénsavszármazékok 267.
Kétbázikus aromás savak 398.
Kétbázikus monoaminosavak 280.
Kétértékű aldehydek 135.
Kétértékű alkoholok 113.
Kétértékű egybázikus savak 128.
Kétértékű phenolok 368.
Kétértékű phenolsavak 388.
Kisózás 7.
Klop 104.
Kollagen 299.
Kollodiumgyapot 122.
Kongovörös 425.
Koprosterin 423.
Kozmás olajok 53.
Köménymagolaj 418.
Kreatin 268.
Kreatinin 268.
Kreosol 370.
Kresol 364.
Kristalloidok 289.
Kristályosítás 7.
Krotonsav 84.
Kryoskopikus eljárás 17.
Kukoricaolaj 97.
Kumisz 242.
Kurarin 486.

Lactoglobulin 298.
Lactase 500.
Laevoglycosan 185.
Lakk 51.
Lanolin 99.
Laurinaldehyd 67.
Lecithase 498.
Lecithin 122.
Legumelin 296.
Legumin 297.
Lenmagolaj 97.
Leucin 279.
Leukosin 296.
Lélekzés 247.
Libazsír 99.
Lichenase 501.
Lichenin 222.
Licopin 447.
Lignin 223.
Lignocerinsav 83.
Ligroin 29.
Limonen *dl* 405.
Limonen *d* 406.
Limonen *l* 406.
Linallol 60.
Lisoform 66.
Lithiummethyl 106.
Lotoflavin 466.
Luminal 270.
Luteolin 466.
Lutidin 458.
Lyddit 366.
Lypasék 498.
Lysin 282.
Lyxonsav 253.
Lyxose 167.

Magasabb molekulasúlyú telített alkoholok 58.
Magnezium alkylhalogének 106.
Malachitzöld 427.
Maláta 52.
Maleinsav 142.
Malonsav 139.
Malonsavdiaethylester 139.
Maltase 499.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Maltodextrin 202.
Maltose 193.
Maltose typus 187.
Mandulasav 390.
Mannanok 228.
Manninotriose 197.
Mannit 126.
Mannocukorsav 255.
Mannogalactanok 228.
Mannonsav 254.
Mannose 182.
Martiussárga festék 433.
Methaemoglobin 444.
Medinal 270.
Melibiose 196.
Melinit 366.
Melizitose 197.
Mellitsav 399.
Menthacamphor 407.
Menthadien szénhydrogenek 405.
Menthanok 407.
Menthenek 407.
Menthol 407.
Menthon 408.
Mennyiségi analyzis 9.
Mercaptanok (Thioalkoholok) 86.
Mercaptidok 86.
Mercerizált cellulose 210.
Mesters. keményítő 200.
Metaaldehyd 66.
Metameria 21.
Methan 32.
Methanfejlesztő bacteriumok 219.
Methyl 261.
Methylaether 85.
Methylalkohol 50.
Methylamin 103.
Methylanilin 348.
Methylcarbylamin 108.
Methylchinolin 460.
Methylchlorid 43.
Methylcyanid 107.
Methyldioxyanthrachinon 439.
Methylindol 452.
Methylisocyanid 108.
Methylmercaptan 87.
Methylnatrium 106.
Methylorange 358.
Methylpelletierin 480.
Methylpentosék 168.
Methylphenylhydrazin 360.
Methyltrioxyanthrachinon 439.
Metol 367.
Mezaconsav 143.
Mezcalin 473.
Méhviasz 92.
Millon-reactio 293.
Minőségi analyzis 8.
Mogyoróolaj 96.
Molekulasúly meghatározása gőzsűrűség alapján 14.
Molisch-féle reactio 294.
Monobrombenzol 343.
Monochlorbenzol 342.
Monochlorecetsav 110.
Monocyklusos kámphorok 407.
Monocyklusos terpenalkoholok és ketonok 407.
Monocyklusos terpenek 405.
Monohalogenek 43.
Monooxyanthrachinon 437.
Monosaccharid 157.
Monosaccharid származékok 185.
Monose 157.
Monoureidek 269.
Morin 467.
Morphin 484.
Mucin 303.
Mucoidok 303.
Mucoraceák által előidézett alkoholos erjedés 238.
Muscarin 117.
Mustárolajok 419.
Mutase 238.
Műselyem 212.
Myogen 298.
Myosin 298.
Myricylalkohol 59.
N-erjedés 322.
Neurin 59.
Négyértékű alkoholok 124.
Négyértékű kétbázikus savak 146.
Nicotin 476.
Nicotinsav 458.
Nitrificatio 321.
Ninhydrin próba 294.
Nitril 106.
Nitrobenzol 344.
Nitrocellulose 211.
Nitrogentartalmú 5 atomos heterocyklusos vegyületek 442.
Nitrogentartalmú polysaccharidok 230.
Nitroglycerin 121, 122.
Nitron 451.
Nitronaphtalin 432.
Nitrophenolok 365.
Nitrosophenol 367.
Nitrosophenolok 367.
Nitrotoluol 344.
Nitrovegyületek (Nitroparafinok) 103.
Nitrozobenzol 345.
Nitrobenzol lúgos redukálása által keletkezett vegyületek 350.
Novocain 380.
Növényi gumik és nyálkák 229.
Növényi levél- és vele rokon festékek 444.
Nucleinsavak 274.
Nucleoproteidek 303.
Nucleosidok 274.
Nyálkasav 255.
Nyerscukor 192.
Naphta 29, 30.
Naphtalin 430.
Naphtalinsulfosav 432.
Naphtochinon 433.
Naphtol 433.
Naphtolazofestékek 433.
Naphtolorange 433.
Naphtolsulfosav 433.
Naphtylamin 432.
Narcein 483.
Narcotin 483.
Nádcukor 189.
Nehéz olajok 30.
Nem száradó növényi zsírok, vagy olajok 96.
Nem valódi erjedés 246.
Neosalvarsan 362.
Octamethylen vegyül. 330.
Octylalkohol 59.
Oenantol 67.
Oenin 470.
Olajok 92.
Olajsav 84.
Olefin szénhydrogenek 33.
Oleobutyropalmitin 93.
Olivaolaj 96.
Ólomacetat 78.
Optochin 480.
Orceyn 370.
Orcyn 370.
Ornithin 283.
Orsellinsav 391.
Orthoaminosulfobenzoesav 380.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Neubauer-féle reactio 294.
Orthooxyfahéjsav 384.
Osazon 159.
Oson 161.
Ovalbumin 303.
Ovoglobulin 298.
Oxalsav 135.
Oxalursav 270.
Oximok 377.
Oxindol 452.
Oxyanthrachinonok 437.
Oxyazobenzol 359.
Oxyazo festékek 359.
Oxybenzoesav p 390.
Oxycellulose 210.
Oxychinolin 460.
Oxydatio 23.
Oxyhaemocyanin 444.
Oxyhaemoglobin 444.
Oxyhydrochinon 373.
Oxymethylbenzoesav 390.
Oxypyridin 458.
Oxysavak 128.
Ozokerit 30.
Összetett fehérjék 301.
Ötatomos gyűrűvel bíró heterocyklusos vegyületek 448.
Ötértékű alkoholok 125.
Ötértékű egybázikus savak 253.
Ötértékű kétbázikus savak 253.

Palmitinsav 81.
Papain 503.
Papaverin 482.
Papirgyártás 213.
Parabansav 269.
Parachinon 371.
Parafasav 142.
Paraffin 30.
Paraffin szénhydrogenek 26.
Paraldehyd 66.
Patazsír 99.
Pauli-féle reactio 294.
Pác 356.
Pálinka 53.
Pálmaolaj 98.
Pectinanyagok 226.
Pectinase 226.
Pelargonidin 469.
Pelletierin 480.
Pellotin 482.
Pentamethylen 330.
Pentamethylen vegy. 330.
Pentanon 71.
Pentosanok 228.
Pentose 163.
Pepsin 295.
Pepsinasék 502.
Peptonok 304.
Perchlorhangyasavas methylester 90.
Perubalzsam 420.
Petroleum 28.
Petroleumaether 29.
Petroleumgáz 30.
Petroleum (kerosin) 30.
Phaeophytin 445.
Phaseolin 297.
Phenacetin 367.
Phenantren 440.
Phenantrenchinon 441.
Phenazin 462.
Phenolasok 506.
Phenolglycosidák 392.
Phenolphtalein 429.
Phenolkék 371.
Phenolkénsav 368.
Phenolok 363.
Phenolsulfosav 368.
Phenosafranin 462.
Phenylaether 375.
Phenylchinolin γ carbonsav 461.
Phenylhydrazin 159, 359.
Phenylhydroxylamin 360.
Phenylnitromethan 345.
Phenylphenazoniumchlorid 462.
Phlogistonelmélet 2.
Phloridzin 372, 490.
Phlorin 491.
Phloroglucin 372.
Phosgen 262.
Phosphatase 499.
Phosphatidok 122.
Phosphinek 105.
Phosphorproteidek 302.
Phtalophenon 429.
Phtalsav 398.
Phytin 402.
Phytosterin 423.
Pikolinsav 458.
Pikramid 366.
Pikrinsav 365.
Pikrylchlorid 366.
Pinakon 114.
Pinen 409.
Pinit 402.
Piperidin 458.
Piperin 474.
Plasmochin 481.
Polymeria 21.
Polypeptidek 285.
Polysaccharidok (nem cukorszerűek) 199.
Polyterpenek 413.
Populin 490.
Primaer alkohol 46.
Prolaminok 298.
Prolyn 284.
Propan 33.
Propargylalkohol 61.
Propionsav 78.
Propylalkohol 54.
Propylen 38.
Propylenglycol 116.
Protaminok 301.
Proteasék 502.
Proteidek 301.
Proteinek 296.
Proteinoidok 299.
Proteintestek 286.
Protochlorophyll 447.
Protogon 124.
Protokatechualdehyd 386.
Protokatechusav 391.
Pseudoglobulin 298.
Pseudopelletierin 480.
Ptyalin 201.
Purpurin 439.
Putrescin 103.
Pykolin 458.
Pyran 464.
Pyramidon 451.
Pyrazin 463.
Pyrazol 450.
Pyrazolin 450.
Pyrazolon 450.
Pyridazin 463.
Pyridin 457.
Pyrimidin 463.
Pyrimidinek 274.
Pyroborkősav 141.
Pyrogallol 372.
Pyrokatechin 368.
Pyron 464.
Pyronyálkasav 449.
Pyroszőlősav 132.
Pyrrol 442.
Pyrrol leszármazottak 443.
Pyrrolidin 443.
Pyrrolin 443.

Quebrachit 402.
Quercetin 467.
Quercit 401.

Reductio 23.
Rendes lélekzés 247.
Repceolaj 97.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Resen 420.
Resin 420.
Resinotannol 420.
Resorcin 369.
Resorcin sárga 359.
Reten 441.
Rézacetát 78.
Rézselyem 213.
Rhamnose 168.
Rhein 440.
Rhodan 261.
Rhodanammonium 261.
Rhodanhydrogensav 261.
Rhodankalium 261.
Rhodeose 168.
Rhodinal előhívó 367.
Ribose 167.
Ricin 296.
Ricinin 476.
Ricinusolaj 97.
Robbanó gelatin 122, 212.
Rosolsav 428.
Rozmarinolaj 417.
Rózsaolaj 418.
Rozsprolamin 299.
Rubetrinsav 437.

Saccharase 499.
Saccharin 381.
Saccharose 189.
Salétromsavas aethylester 88.
Salétromsavas amylester 88.
Salicin 489.
Salicylaldehyd 386.
Salicylalkohol 375.
Salicylsav 388.
Salmin 301.
Salol 390.
Salvarsan 362.
Saponin 492.
Sarkosin 278.
Savamidok 111.
Savanhydridek 110.
Savazidok 112.
Savhydrazidok 112.
Savszám 96.
Schimoze 366.
Schweizer-f. reagens 210.
Scleroproteinek 299.
Scopolamin 479.
Sekundaer alkohol 46.
Semicarbazid 266.
Sertészsír 99.
Serumalbumin 296.
Serumglobulin 298.
Sinigrin 494.
Sitosterin 423.
Solanin 493.
Sorbit 127.
Sorbose 185.
Sör 53.
Spartein 480.
Sphingomyelin 124.
Spiraein 492.
Spiritus 53.
Spongin 300.
Stachiose 197.
Stachydrin 476.
Stearinsav 81.
Sterinek 423.
Stibinek 105.
Strichnin 485.
Sturin 301.
Styraxbalzsam 421.
Styrol 382.
Suberon 330.
Sublimálás 6.
Substitutio 22.
Subtractio 24.
Succinimid 141.
Sugaras gombák 218.
Sulfaetherek 87.
Sulfaethyl 87.
Sulfobenzoesav 380.
Süvegcukor 192.
Sylvestren 407.
Synthetikus benzin 41.
Syringenin 383.
Syringin 492.
Szappankészítés 81.
Száradó növényi zsírok és olajok 97.
Szegfűszegolaj 418.
Szerkezet meghatározás 19.
Szénhydratok 154.
Szénhydratok keletkezése és physiologiai szerepe a növény- és állatvilágban 230.
Szénkéneg 267.
Szénoxysulfid 267.
Szénsavamidok 263.
Szénsav származékok 262.
Szilárd növényi zsírok és olajok 98.
Szűrés 7.

Talit 128.
Tannase 499.
Tartronsav 143.
Taurin 116.
Tautomeria 21.
Tejalbumin 296.
Tejcukor 195.
Tejsav 130.
Tejsavas erjedés 240.
Telítetlen aldehydek 67.
Telítetlen hárombázikus savak 146.
Telítetlen kétbázikus savak 142.
Telítetlen oldallánccal bíró aromás vegyületek 382.
Telített kétbázikus savak 135.
Terpenek 403.
Terpentin 420.
Terpentinolajok 416.
Terpin 408.
Terpineol 408.
Terpinolen 407.
Tertiaer alkohol 46.
Tetrachlormethan 46.
Tetrahalogenek 46.
Tetrahydrobenzol 402.
Tetramethylen 330.
Tetramethylen vegy. 330.
Tetrasaccharidok 197.
Tetrazol 451.
Tetrosék 162.
Térizomeria 22, 142.
Thebain 484.
Theobromin 273.
Theophylin 274.
Thermophyl bacteriumok 219.
Thioalkoholok 86.
Thiocarbamid 267.
Thiodiphenylamin 463.
Thioindigóvörös 456.
Thiophen 449.
Thiophosgen 267.
Thymin 274.
Thymol 365.
Thyroxin 521.
Thyreoglobulin 298.
Tisztító olajok 29.
Tolubalzsam 421.
Toluidin 349.
Toluol 341.
Toluylenvörös 462.
Tölgymakkolaj 97.
Török vörös olaj 439.
Trans alak 142.
Trehalose 188.
Trehalose typus 187.
Trehalose typusú biosék 188.
Triazol (1, 2, 3) 451.
Trichlorecetsav 110.
Trigonellin 475.
Trihalogenek 44.
Trimethylamin 103.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Trimethylbenzol 341.
Trinitrophenol 365.
Triosék 162.
Trioxyanthrachinonok 439.
Trioxyfahéjsav 386.
Trioxyglutarsav 253.
Troxymethylen 65.
Trioxysavak 391.
Tripaflavin 461.
Triphenylmethan 426.
Tryphenylmethan festék 427.
Trisaccharidok 196.
Trithioszénsav 267.
Thrombase 503.
Tropeolin 359.
Tropin 479.
Trymethylen 329.
Trymethylen vegyül. 329.
Trypsin 295.
Tryptasék 502.
Tyrosin 284.

Új vörös olaj 439.
Uracyl 274.
Urease 502.
Urobilin 444.
Urotropin 65.

Vaj 98.
Vajsav 79.
Vajsavas aethylester 91.
Vajsavas erjedés 240.
Valeriansav 80.
Valin 279.
Valódi erjedés 246.
Vanillin 386.
Vaselin 31.
Vázfehérjék 299.
Veronal 270.
Viaszfélék 91.
Vibriók 218.
Vidalfekete 367.
Vigantol 424.
Világító olajok 30.
Viscose selyem 213.
Vitamin *A* 508.
Vitamin *B* 510.
Vitamincsoport *C* 512.
Vitamin *D* 509.
Vitamin *E* 513.
Vitaminok 507.
Vitellin 302.
Vöröshagymaolaj 419.
Vuzin 481.
Vynilalkohol 59.
Walden-f. jelenség 145.
Wiesner-féle ligninreagens 226.

Xanthon 465.
Xanthophyll 444, 448.
Xanthyn 272.
Xantogensav 267.
Xylanok 228.
Xylit 126.
Xylol 341.
Xylonsav 253.
Xylose 166.

Yohimbin 485.

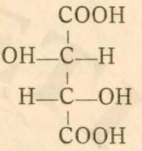
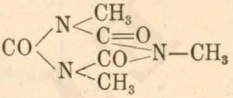
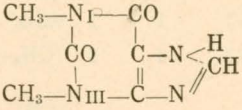
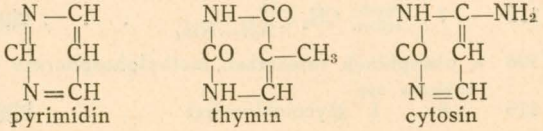
Zein 299.
Zinkaethyl 106.
Zinkmethyl 106.
Zoosterinek 423.
Zúzmókeményítő 200.
Zymase 504.
Zsírok 92.
Zsírsavak 72.
Zsírsavak halogen leszármazottjai 108.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

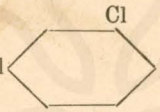
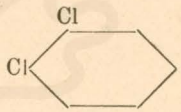
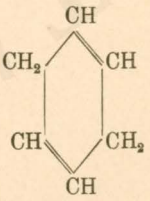
Értelemzavaró sajtóhibák.

Oldal	Bekezdés	Sor			
1	1	5	Br	helyett	Bi
1	1	6	Sn	„	Sb
6	1	1	már csak	—	törlendő
12	4	3	*c*	„	e
13	3	6	0·3547	„	0·35147
16	4	18	b_1=b—e—	„	b_1=b—c—
18	2	1	Want	„	Van't
23	7	1	$C_6H_5NH_2$	„	$C_6H_5NO_2$
34	5	1	negyedik	„	harmadik
42	5	3	C_2H_4	„	C_2H_5J
44	7	4	natriumgamalgammal . .	„	natriumamalgammal
47	2	6	$CH_3>C<CH_3$ (CH_3 CH_3)	„	$CH_3>C<CH_3$ (CH_3 OH)
49	6	3	glycerinből és egyes . .	„	glycerinből egyes
59	8	6	HBr	„	AgBr
61	1	3	—C=C—	„	—C≡C—
63	4	egyenletében	$CH_3-C(=N-N<C_6H_5$ (H) . .	„	$CH_3-C(=N-N<C_6H_5$ (H)
80	10	sor 1	kénes savval	„	kénsavval
81	3	3	96 C°-on olvad . . .	„	69 C°-on olvad
86	3	6	10	„	100
90	6	3	kénes savat	„	kénsavat
90	7	2			
91	8	4			
92	2	4			
97	2	3	$[CH_3-(CH_2)_5-CHOH-CH=CH-(CH_2)_8COOH]$ helyett $[CH_3-(CH_2)_5-CHOH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$		
97	1	2	válik belőle	helyett	válik ki belőle
97	4	5	$[CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH-(CH_2)_7-COOH]$ helyett: $[CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH]$		
112	7	egyenletben	$CH_3<O$ (NH—NH_2) . . .	helyett	$CH_3-C(=O)$ (NH—NH_2)
106	a phosphinek fejezetben, methylphosphorsav helyett: methylphosphinsav				
115	bekezdés 8	sor 1	glycolchloridint . . .	helyett	glycolchlorhydrin

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Oldal	Bekezdés	Sor			
117			a legalsó képlethez hozzáadandó: 3HBr		
129	3	1	vízzel főzve	helyett	vizet leválasztva
134	5	1	acetecetesterből . . .		ecetesterből
134	5		$CH_3—CO—CH_2—CO—O—C_2H_5$	„	$CH_3—CO—CH—C_2H_5—CO—O—C_2H_5$
142	4	sor 1	$COOH—CH \parallel H—CH—COOH$ . .	helyett	$COOH—CH \parallel CH—COOH$
144	2	9	sem tartozik	„	tartozik és
149	1	1	*l* borkősav helyes képlete	—	
152	1	1	sulfovas	„	sulfosav
180	7	7	galacton	„	galactan
		13			
182	1	13	mannoncukorsav . . .	„	mannocukorsav
186	az aminocukrok fejezetében		cithin . .	„	chitin
189	2	egyenletben	180 C^0	„	18 O
199	3	sor 3	$(C_{12}H_{20}O_{10})_{21}$	„	$(C_{12}H_{20}O_{10})_2$
204	4	6	$(C_{18}H_{12}O_{16})$	„	$(C_{18}H_{32}O_{16})$
206	1	5	keményítő	„	glycogen
206	4	8	glycogént	„	glycosét
245	6	egyenletben	$+ 2H_2O$	„	$+ CO_2$
246	2	dulcit képletben	dulcit	„	*d* dulcit
250	3	sor 4	meleg	„	mellék
258	4	egyenletében	$12KCl + [Fe^{II}(CN)_6]_3Fe^{III}$	„	$12KCl + [Fe^{II}(CN)_6]_3Fe_4^{III}$
260	1		isocyanurester . . .	helyes képlete	
267	1	sor 2	SO_2	helyett	SH_2
269	2	címében	vegyület	„	vegyületei
274	1		theophylin	„	theophyllin
274	1		theophyllin	helyes képlete	
274			pyrimidin, thymin, cytosin	„	 pyrimidin thymin cytosin

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Oldal	Bekezdés	Sor			
265	5	5	ammoniumcarbont . . .	helyett	ammoniumcarbonat
274	3	2	2 vagy	„	2 oxy
274 275			A pyrimidinek Aminosavak Nucleinsavak } . . .	címek	egy fokkal nagyobb betűfajtával lettek volna nyomandók s így oly rangú fejezeteket képviselnek, mint pld, a Húgysav csoport vegyületei.
278	10	4	a tejnek	helyett	a zeinnek
289		40	$(CH_3COOH—NH_3)^- + (OH)^+$	„	$(CH_3COOH)^+ + (OH)^-$
298	1	2	kongulatiojára	„	koagulatiojára
303	4	7	teudomucoidnak . . .	„	tendomucoidnak
306	2	7	pyroborkősavból . . .	„	pyroszőlősavból
313	2	4	albuminokra	„	albumosokra
321	3	2	salétromsavvá	„	salétromos savvá
322	2	5	a nitrátoknak nitritekké való reducálása . . .	„	a nitriteknek nitrátokká való oxydatiója.
322	5	3	nitratoknak	„	nitriteknek
332	3	11	(a, b, c) törlendő		
335	a legalsó képletnél			„	
	bekezdés	sor			
355	3	1	$C_5H_4N—NO_3$ (N)	„	$C_6H_5N—NO_3$ (N)
357	8	5	$C_6H_5—N—Cl$	„	$C_6H_5N—Cl$ (N)
367	4	metol helyes képlete:	$C_6H_3{}^{1}OH,{}^{2}CH_3,{}^{4}NH_2$		
367	4	amidol helyes képlete:	$C_6H_3{}^{1}OH({}^{2,4}NH_2)_2$		
		sor			
374	1	2	fluoran	helyett	fluoron
387	7	3	protokatechinből . . .	„	pyrocatechinből
388	3	2	suprenanin	„	suprarenin
389	5	3	Cl_2	„	CO_2
402	6	—	dihydrobenzol második isomer modificatiójának . .	helyes képlete	
402	6	1	benzolból	helyett	hexahydrobenzolból
405	alul a második képletben		$—H_2O$ . .	„	$—2H_2O$
	bekezdés	sor			
408	3	5	terpinhydrit	„	terpinhydrat
456	5	2	hőmérsékletének . . .	„	hőmérsékletnél

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

Oldal

488 acetochlorglycose helyes képlete: $C_6H_7O(OCH_3CO)_4Cl$

488 methylarbutintetraacetat helyes képlete:

$$C_6H_7O(OCH_3CO)_4—O—C_6H_4OCH_3$$

512 a címben antiscorbutikus helyett: antiskorbutikus

A fermentumok fejezetben proteasok, katalasok, phenolasok, desmolasok helyett: proteasék, katalasék, phenolasék, desmolasék.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

OROSZÁGOS ERDÉSZETI EGYESÜLET
1851
1866/1991

© OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.

©-OEE Wagner Károly Erdészeti Digitális Szakkönyvtár 2020. Támogató: Agrárminisztérium szerz.sz.: EGF/68-1/2020.